

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии



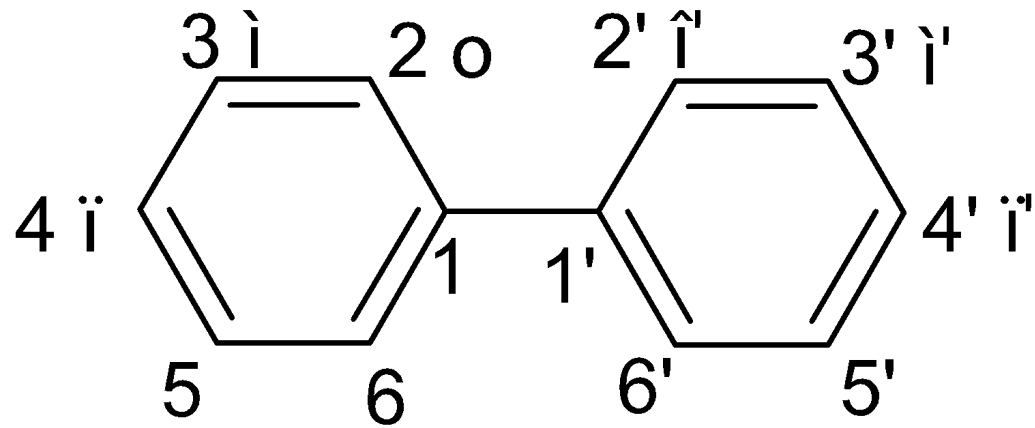
Направление подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
04.03.02 «Химия, физика и механика
материалов»

Органическая химия

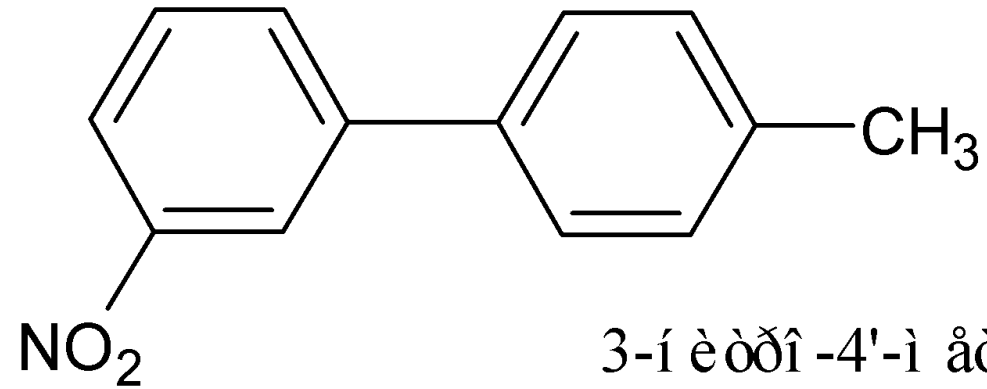
Тема: Многоядерные ароматические углеводороды

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н.
Самара

Дифенил (бифенил)

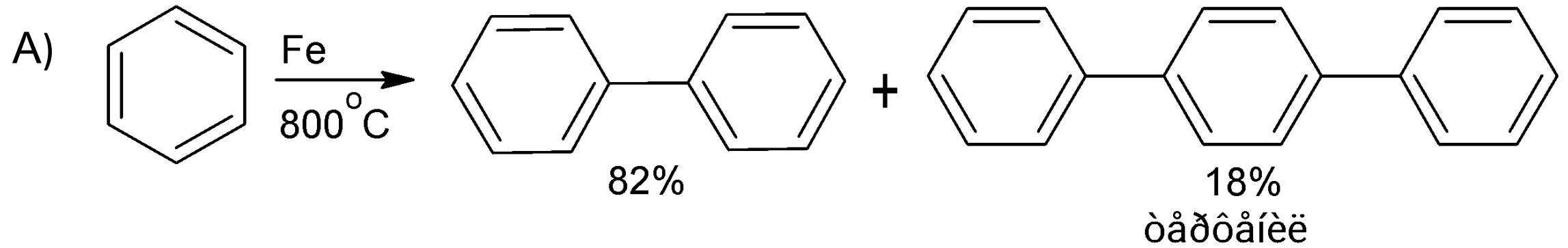


$t_{\text{пл}} = 70^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 246^{\circ}\text{C}$.

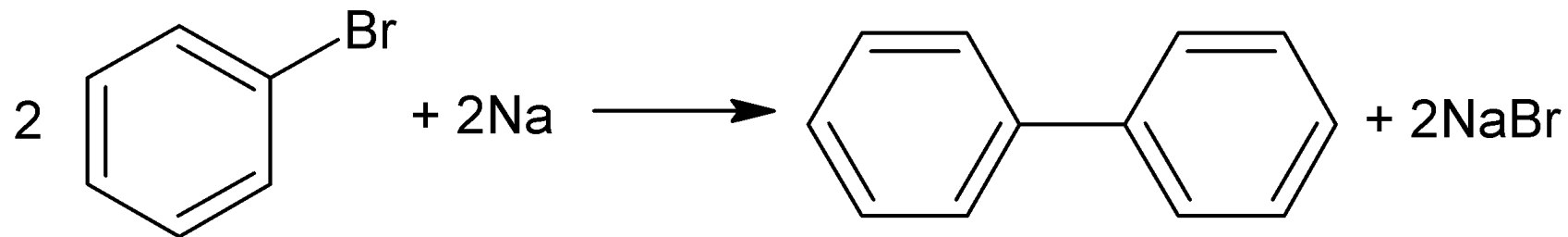


3-í èòðî -4'-ì àòèëäèôáí èë

Способы получения:

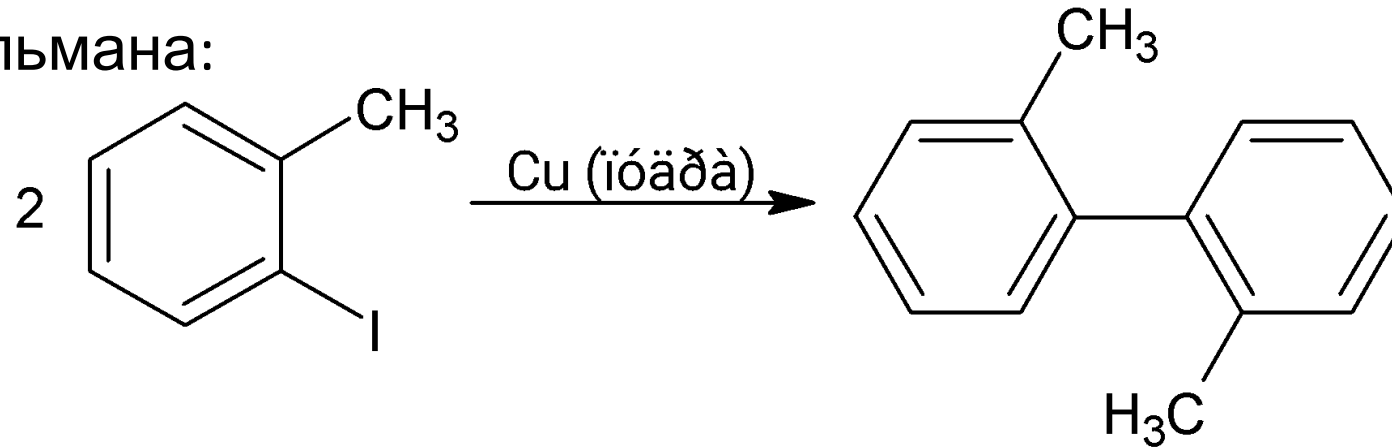


Б) Реакция Вюрца:

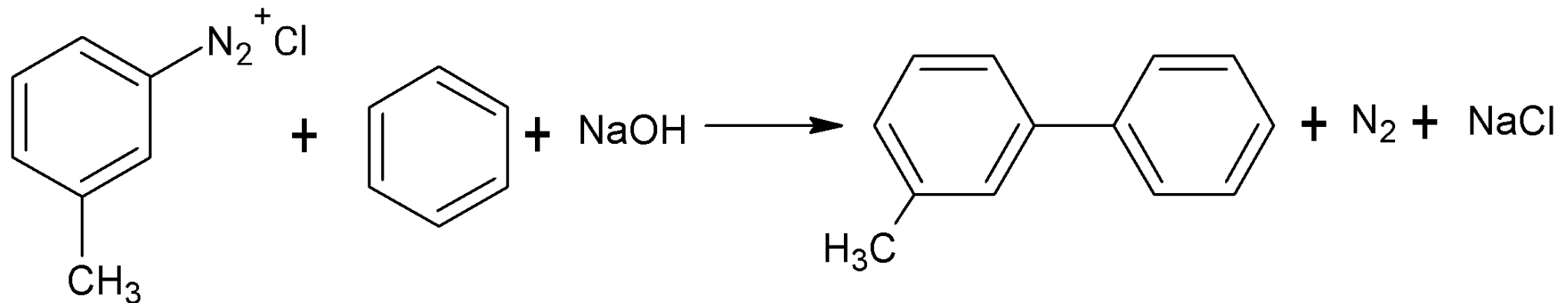


Способы получения:

В) Реакция Ульмана:

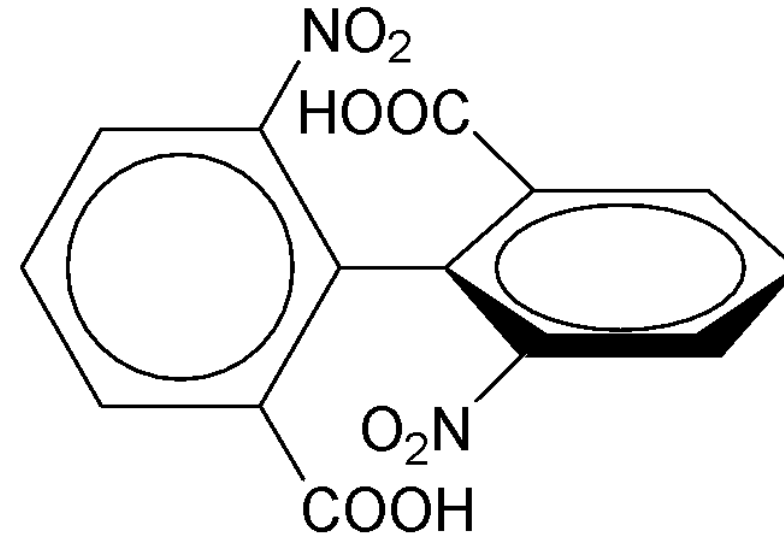
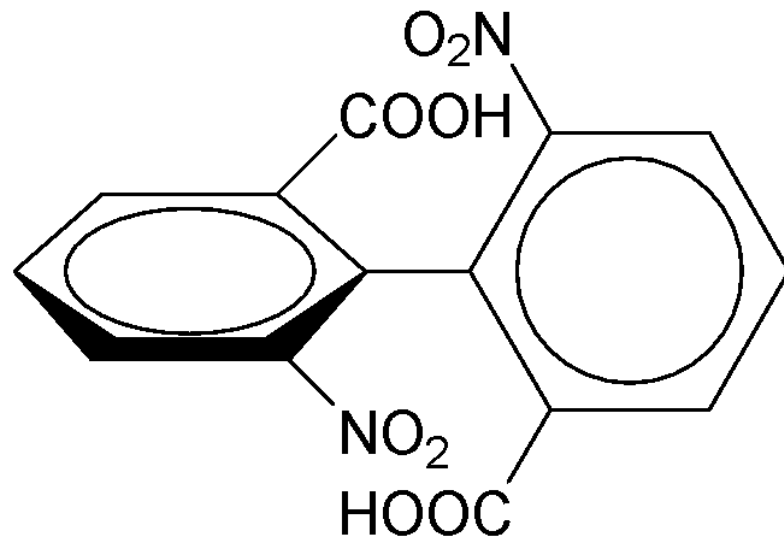


Г) Реакция Гомберга-Бахмана:

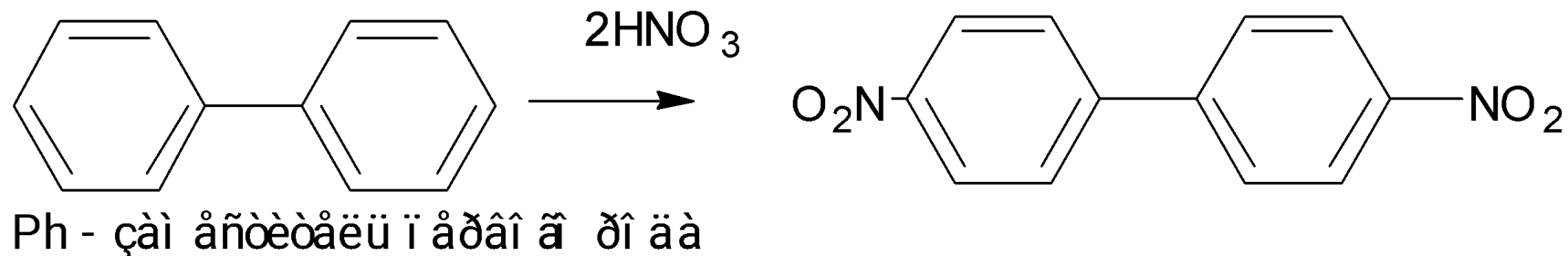


Атропоизомерия (поворотная), зеркальные изомеры:

Поворот на 45° в бифениле.



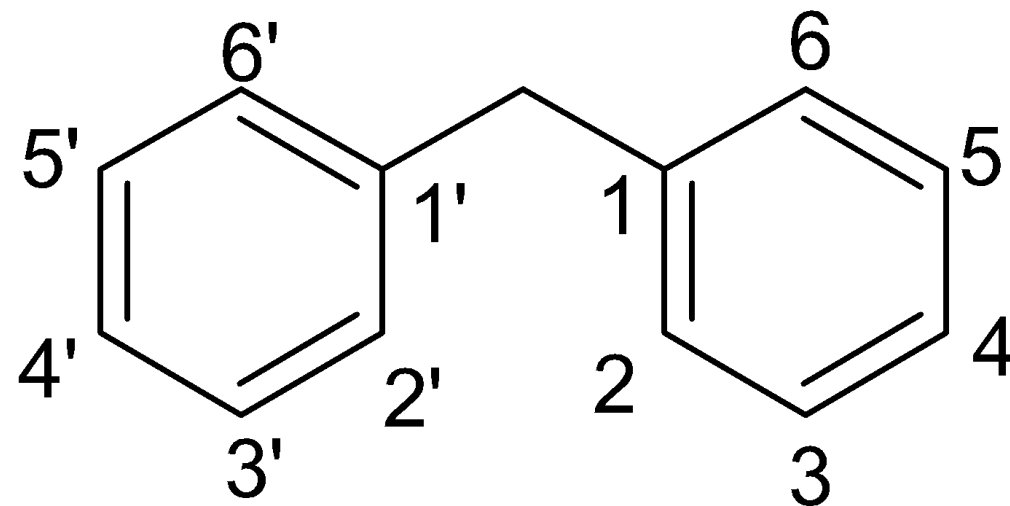
Реакции электрофильного замещения



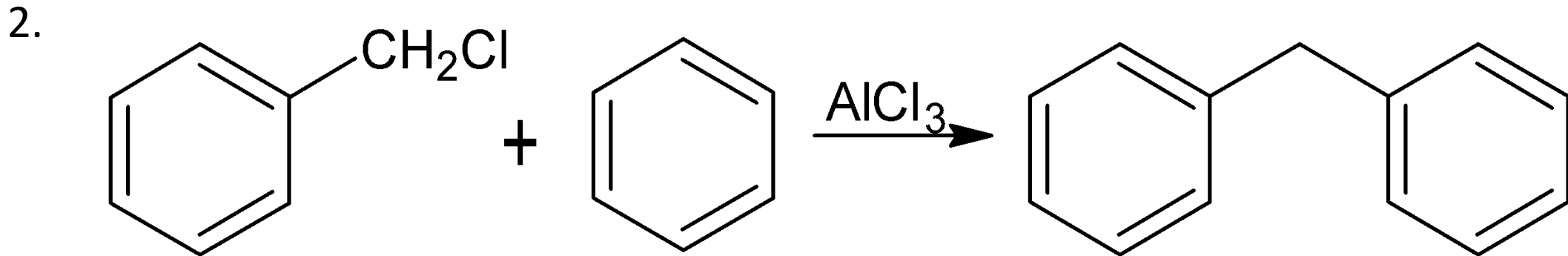
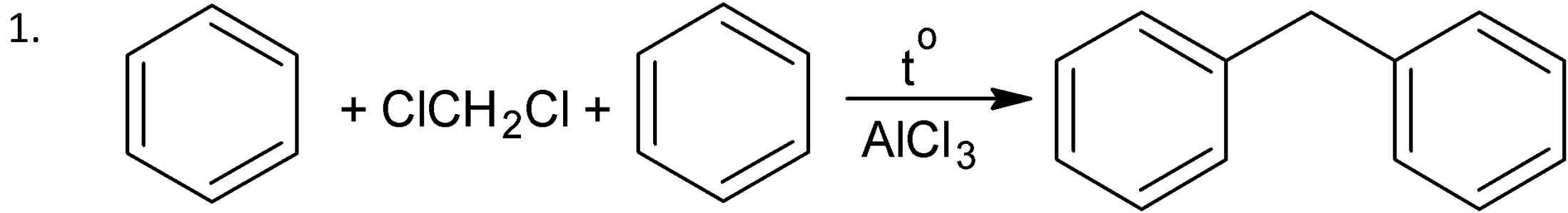
Дифенилметан

$$t_{\text{пл}} = 27^{\circ}\text{C}, t_{\text{кип}} = 262^{\circ}\text{C}$$

Запах апельсиновых корок.
Применяется как растворитель
для красителей и в
парфюмерной
промышленности.

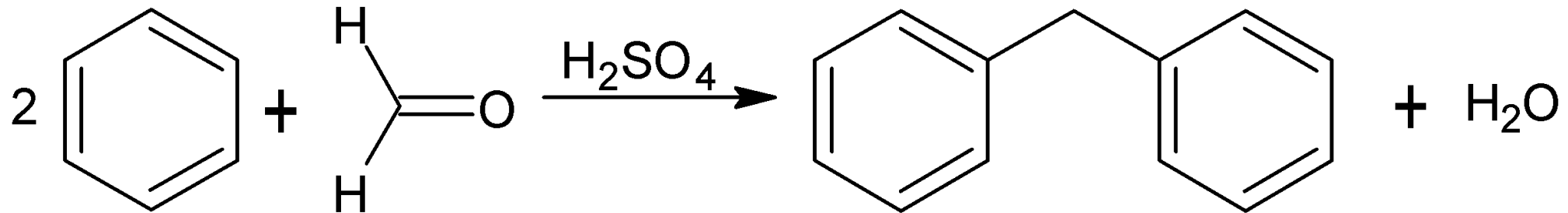


Способы получения

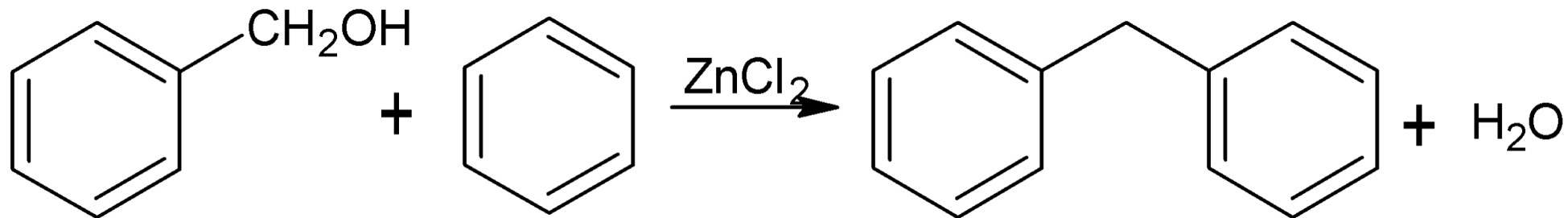


Способы получения

3.

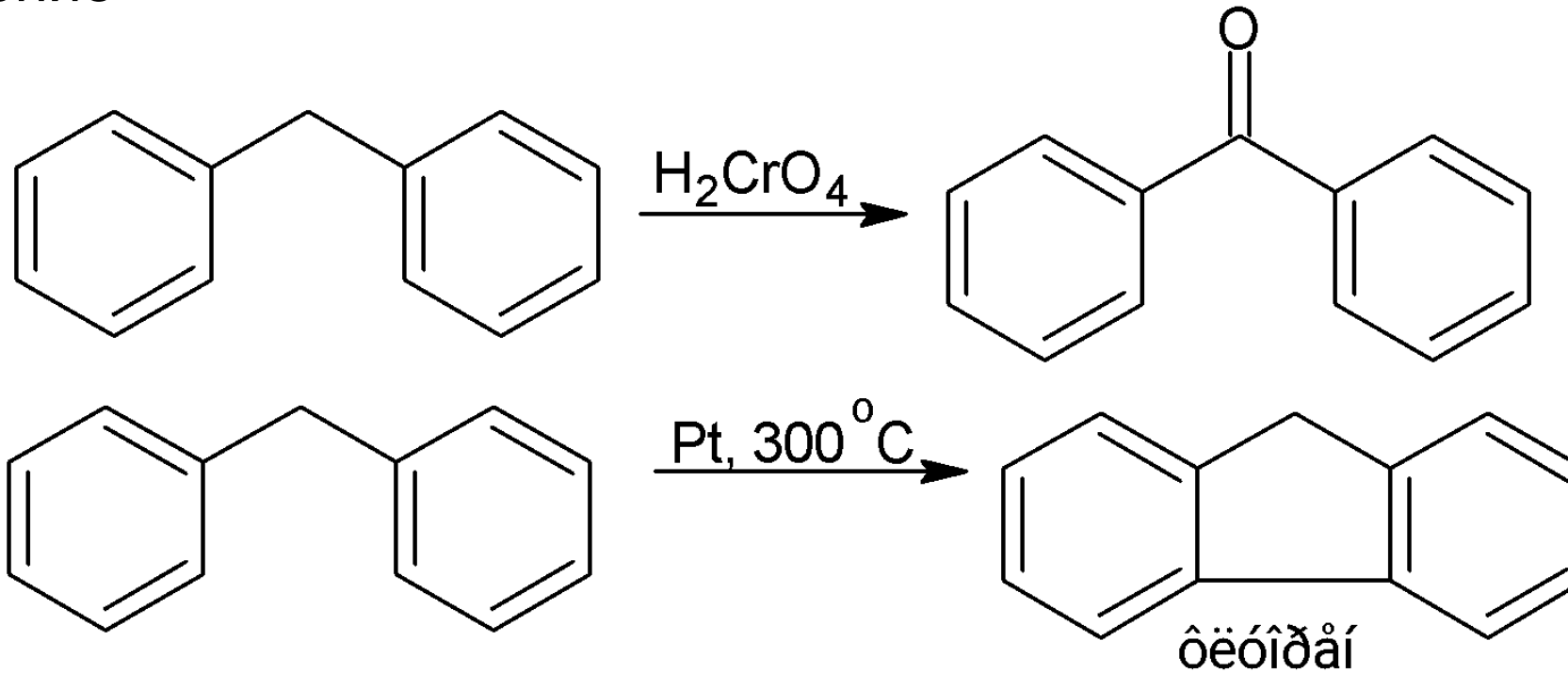


4.



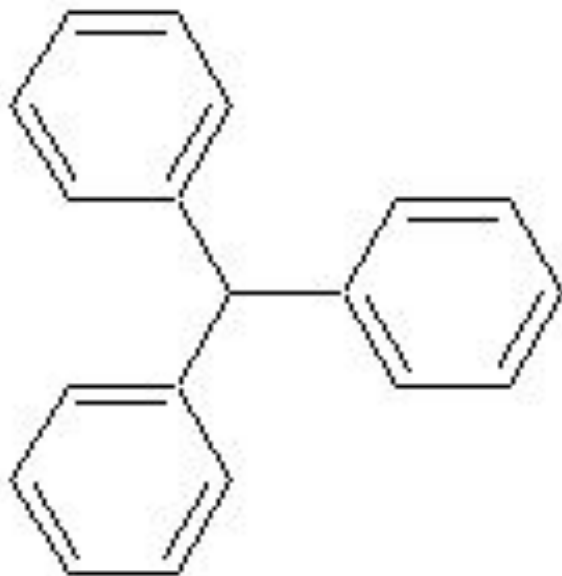
Химические свойства

Окисление

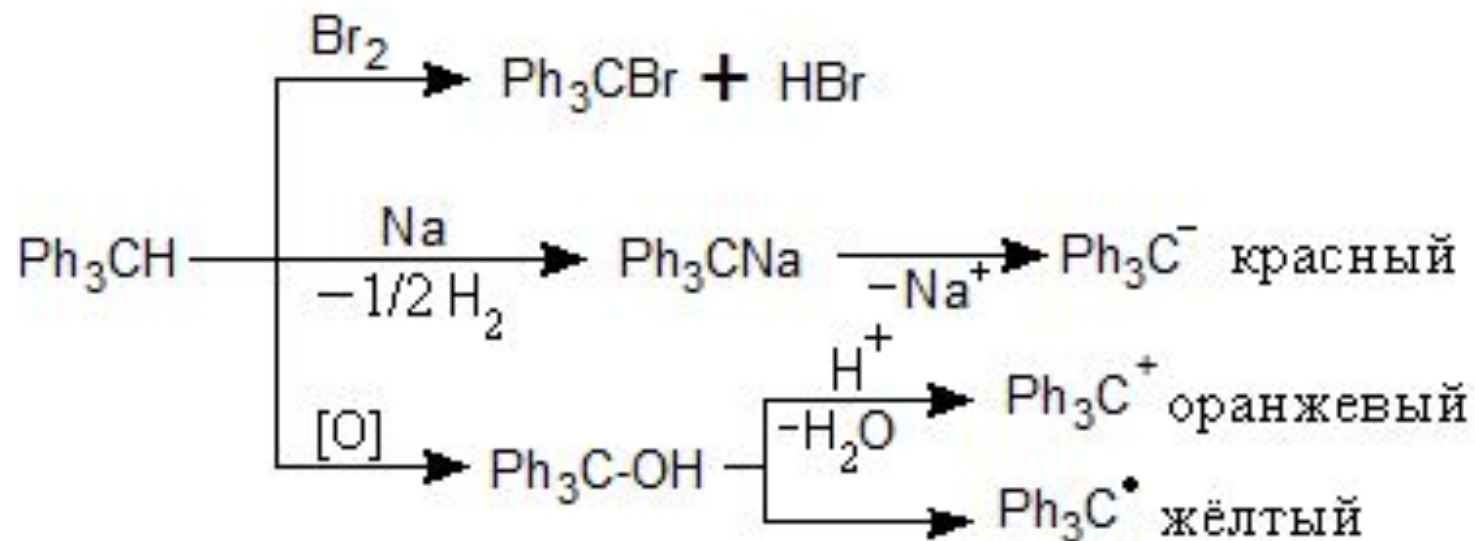


Трифенилметан

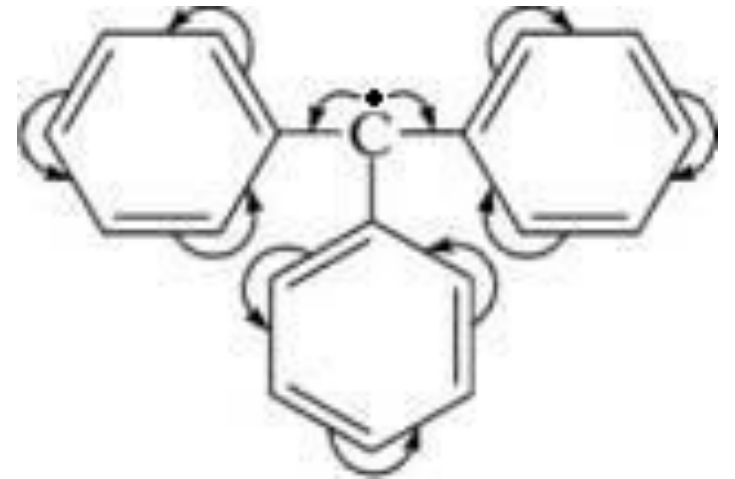
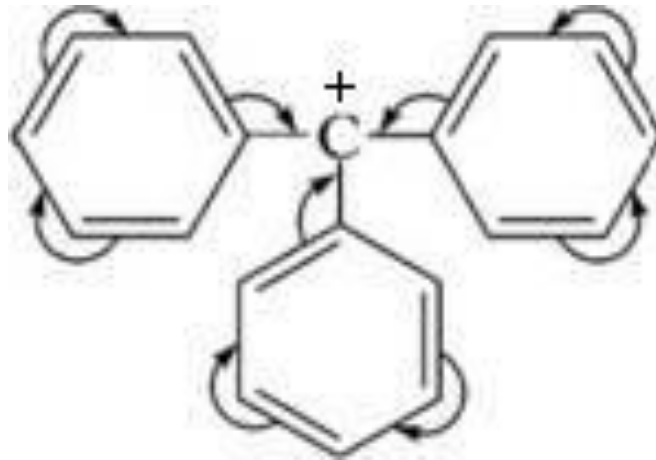
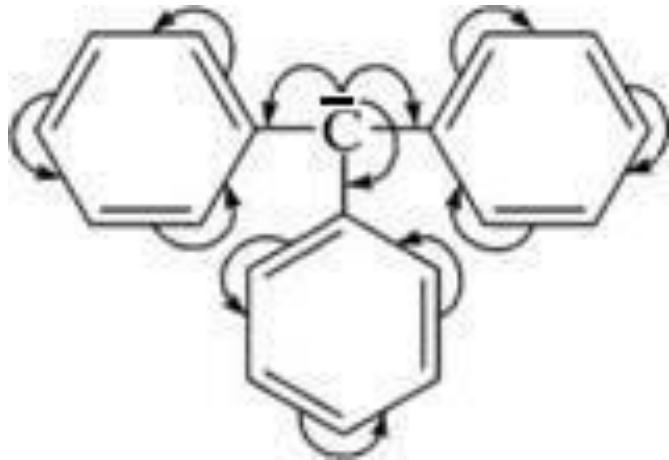
$$t_{\text{пл}} = 92^{\circ}\text{C}, t_{\text{кип}} = 359^{\circ}\text{C}$$



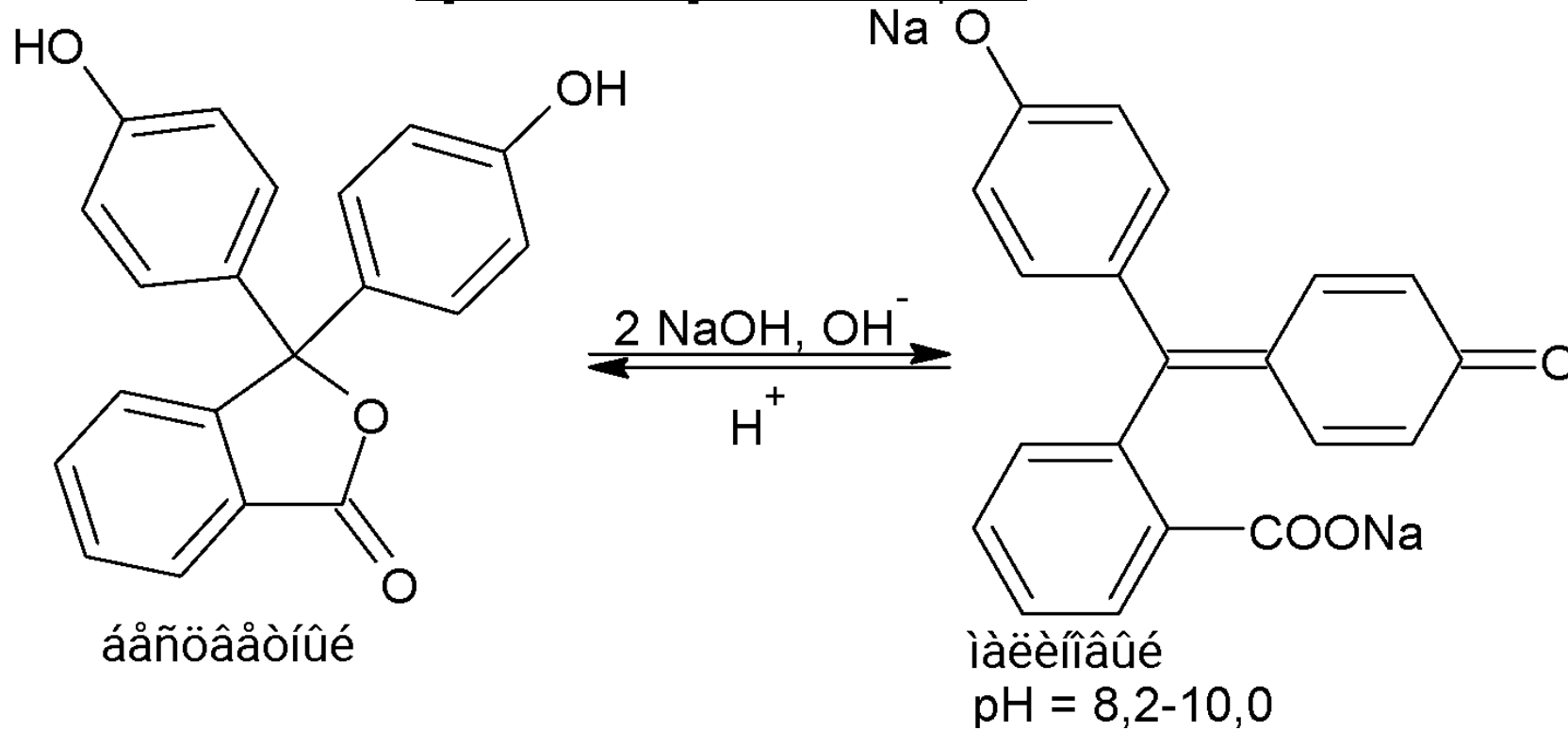
Атом водорода очень подвижный:



Делокализация

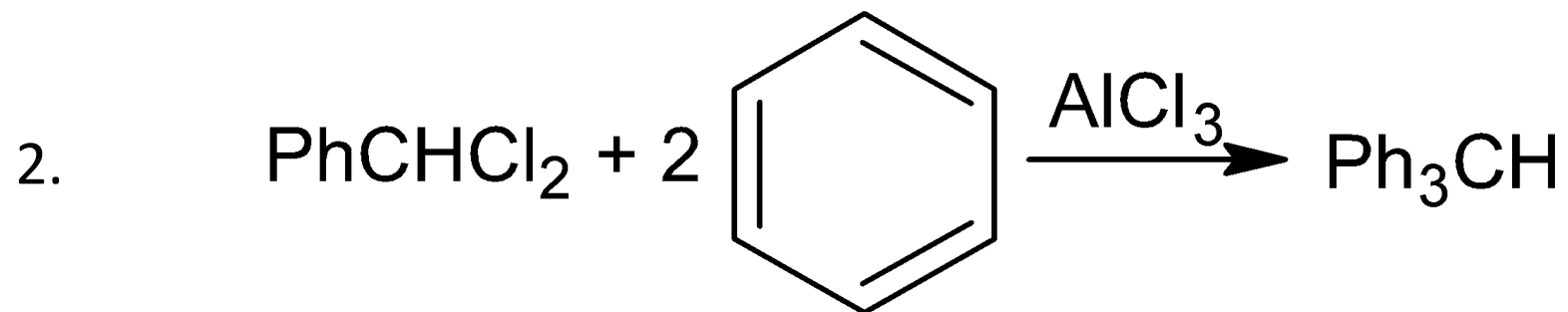
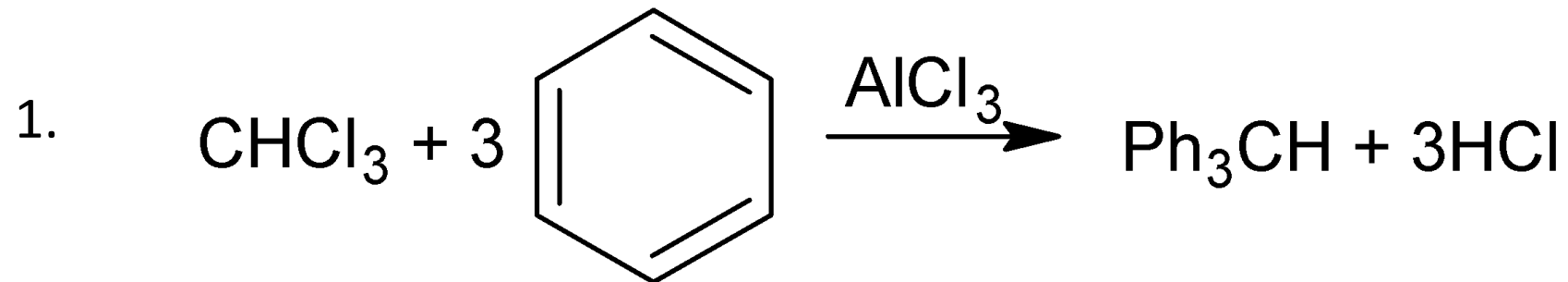


Изменение окраски фенолфталейна

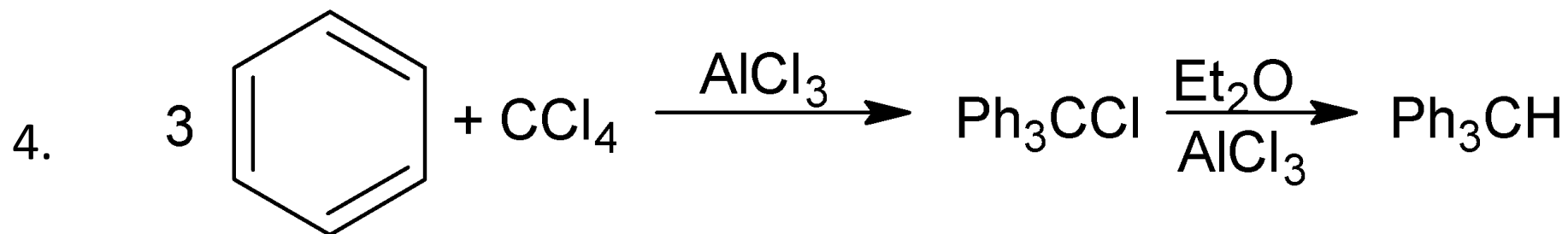
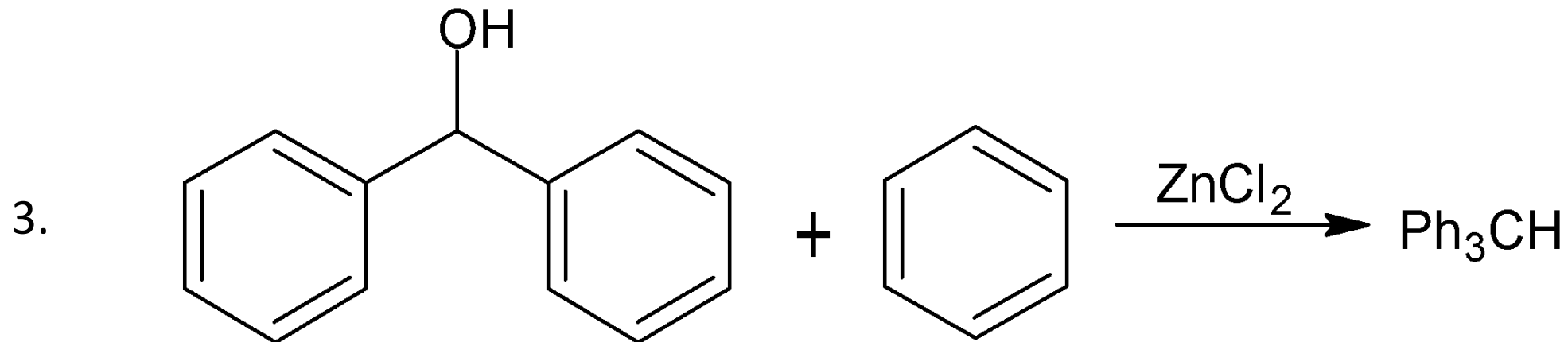


При pH > 12 снова бесцветный.

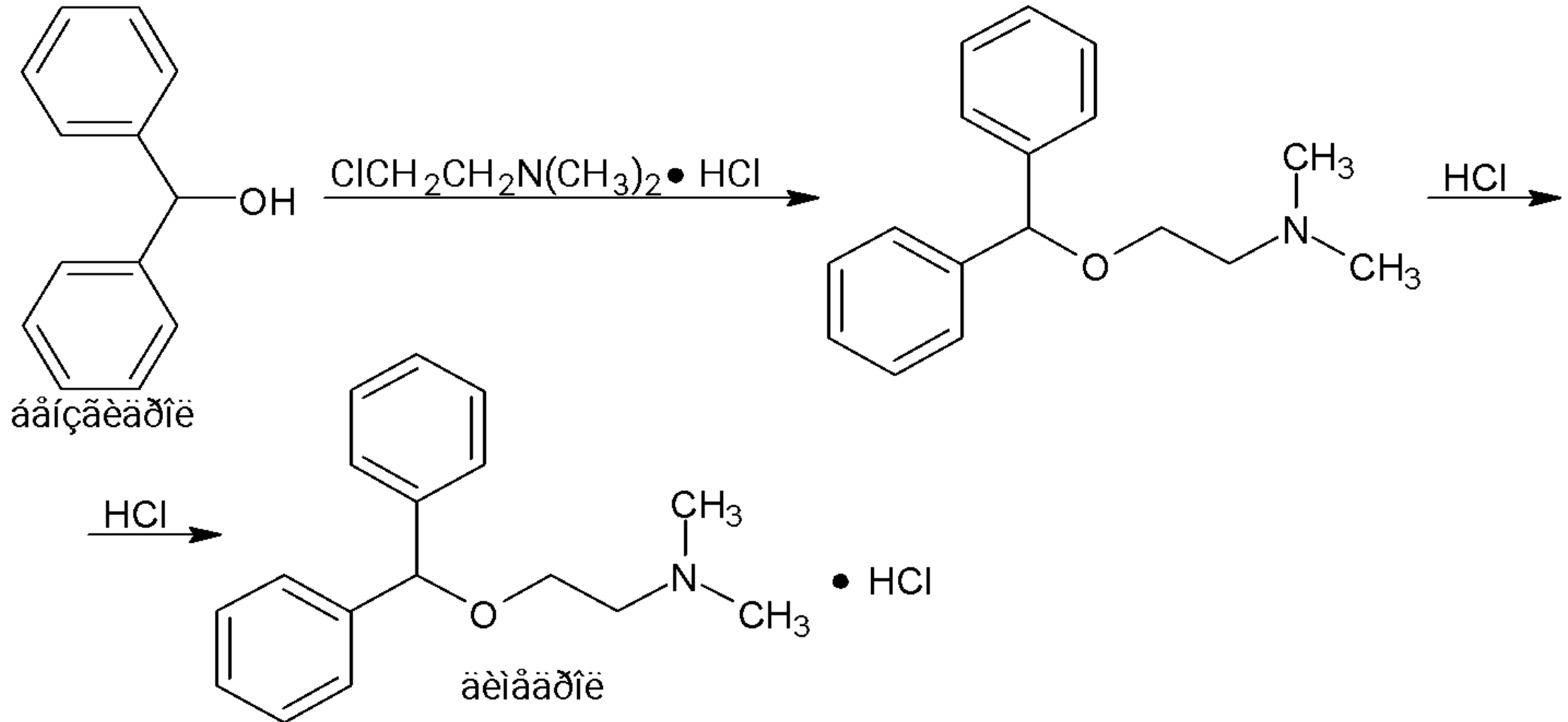
Способы получения



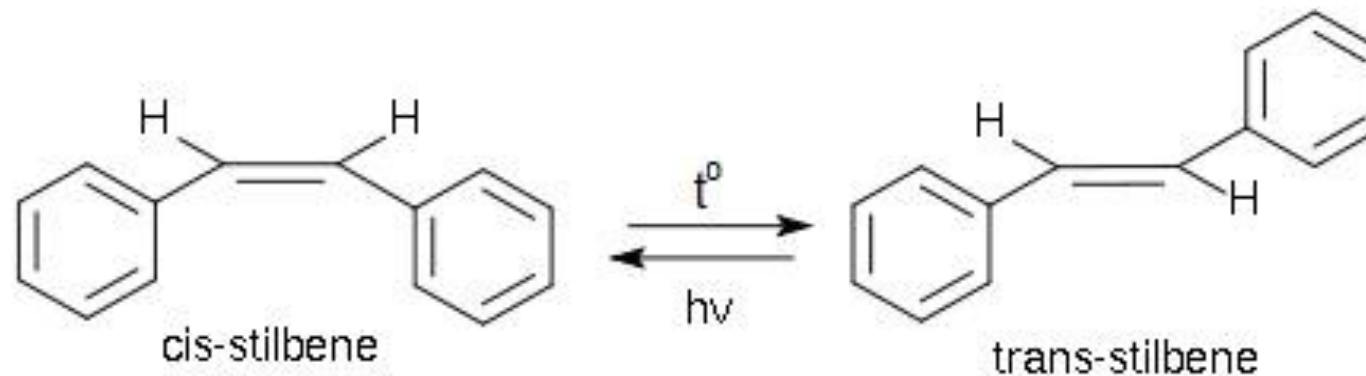
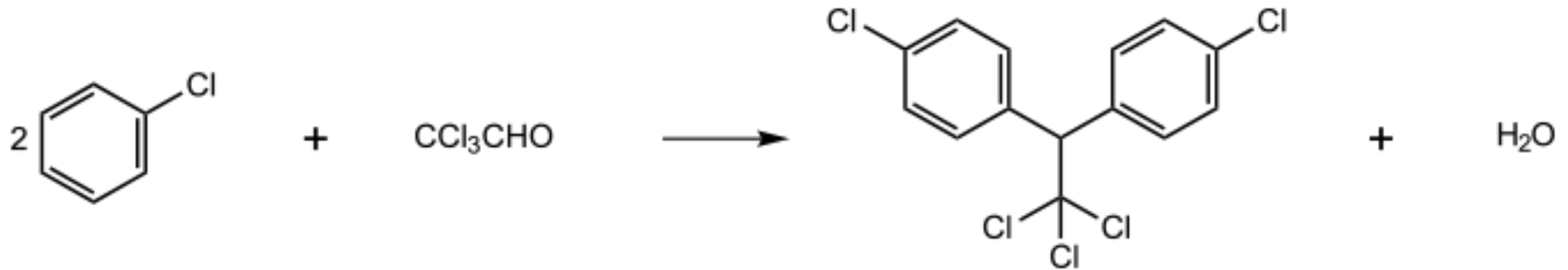
Способы получения



Получение димедрола



Получение ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтана):



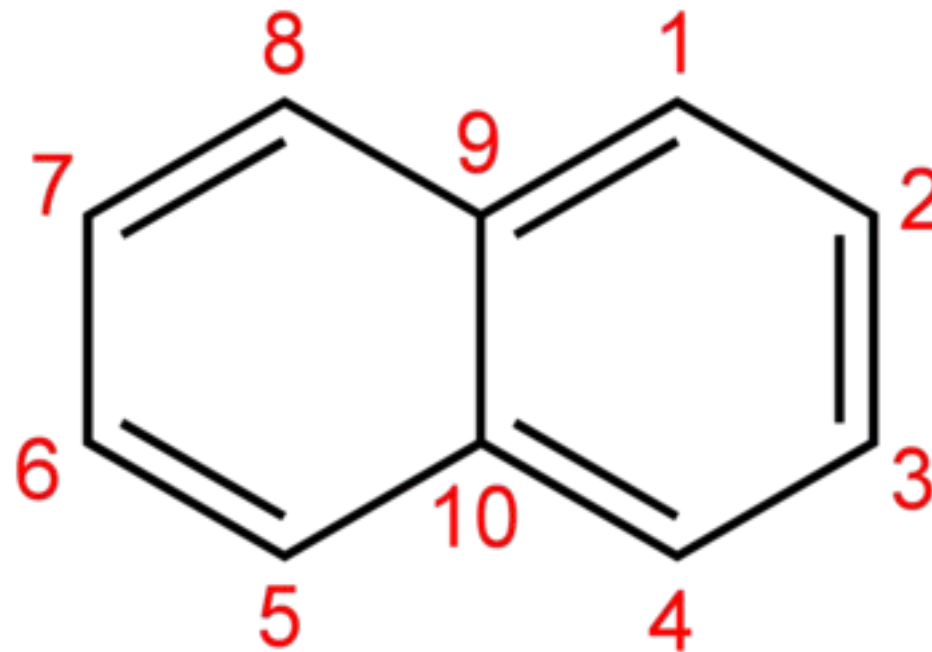
Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин.

Два ароматических кольца, имеющих два общих углеродных атома, называются конденсированными.

Простейший представитель ароматических соединений с двумя конденсированными ядрами - нафталин.

Нафталин ($C_{10}H_8$)

Белое кристаллическое вещество с т. пл. $80^{\circ}C$, т. кип. $218^{\circ}C$, легко возгоняется, обладает характерным запахом.



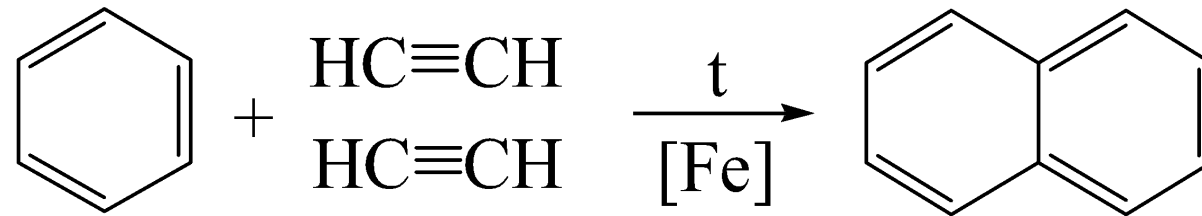
Способы получения

Промышленным источником получения является каменноугольная смола и

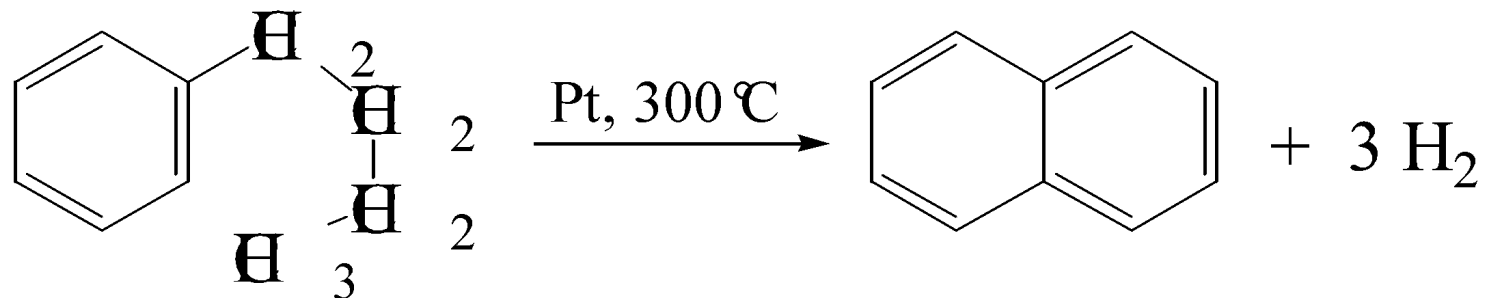
продукты пиролиза нефти (фр. 180-230°C).

Синтетически нафталин может быть получен следующими способами:

1. При пропускании паров бензола и ацетилена над нагретым углем при 400°C:

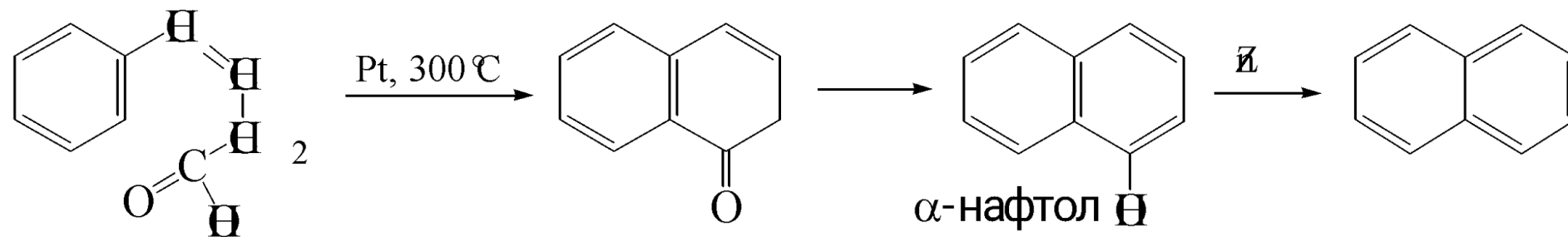


2. Дегидрогенизацией гомологов бензола, содержащих в боковой цепи не менее четырех атомов углерода:

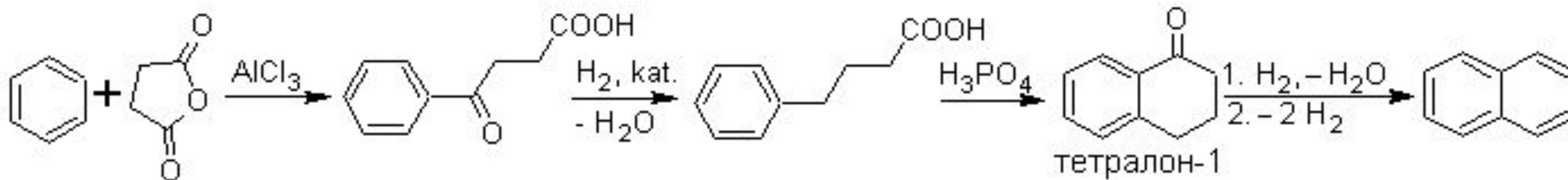
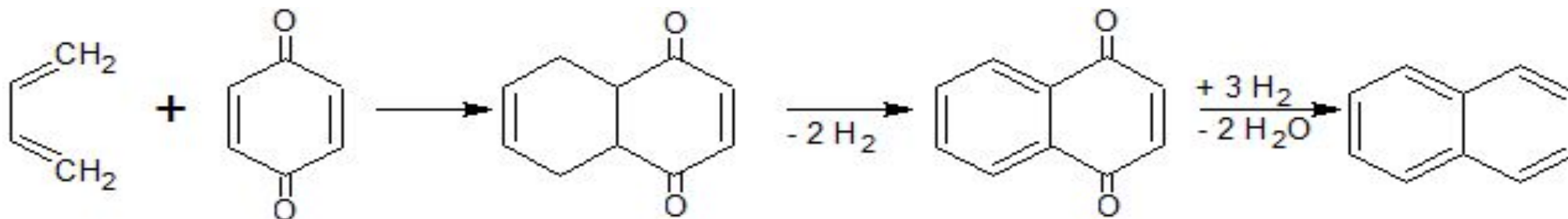


Способы получения

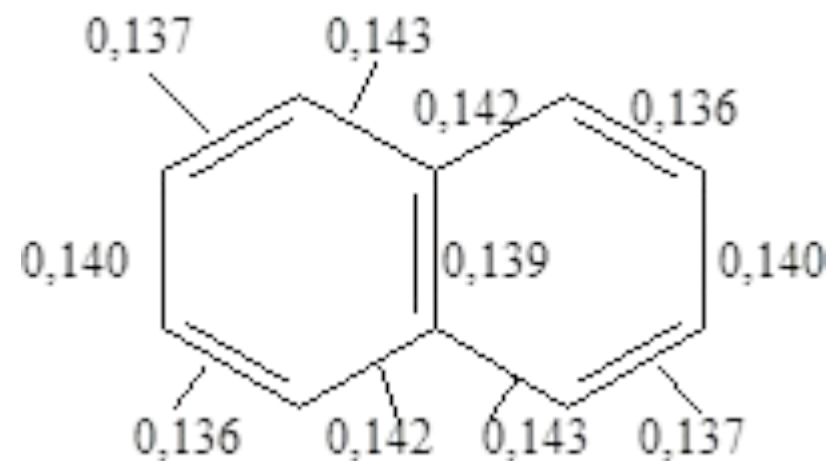
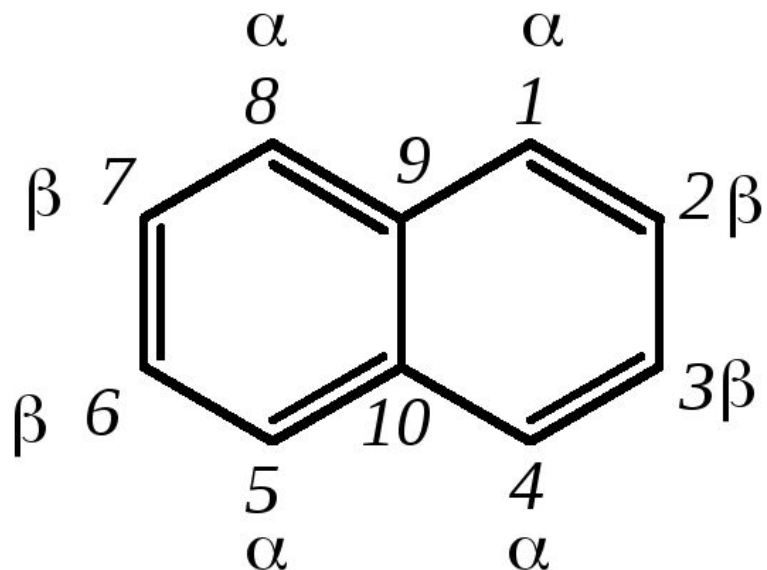
Из стирилуксусной кислоты:



Варианты диенового синтеза:



Строение и свойства



Распределение электронной плотности неравномерное, длины связей разные.

$E_{\text{сопр}} = 61$ ккал/моль

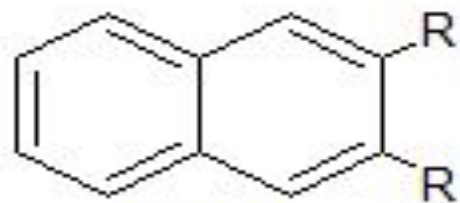
в бензоле — 72 ккал/моль

Изомерия

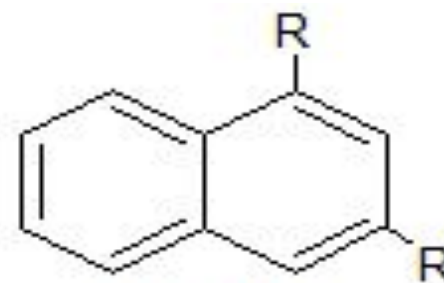


Для монозамещенных нафталинов возможны два изомера – α и β .

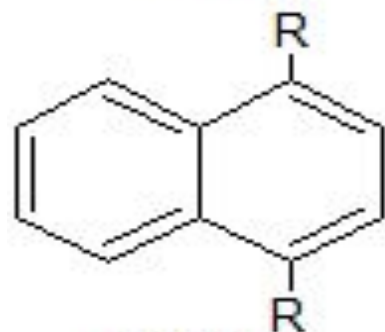
Для дизамещенных возможно уже 10 изомеров. По систематической номенклатуре положение заместителей обозначают цифрами. Для некоторых дизамещенных сохранились названия и по рациональной номенклатуре.



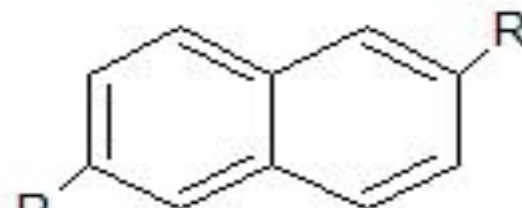
орто-



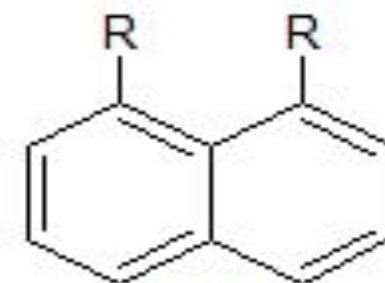
мета-



пара-

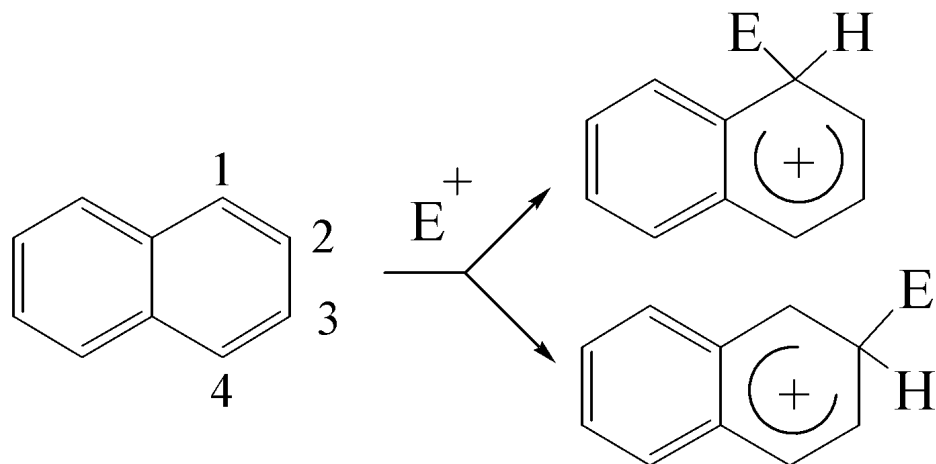


амфи-



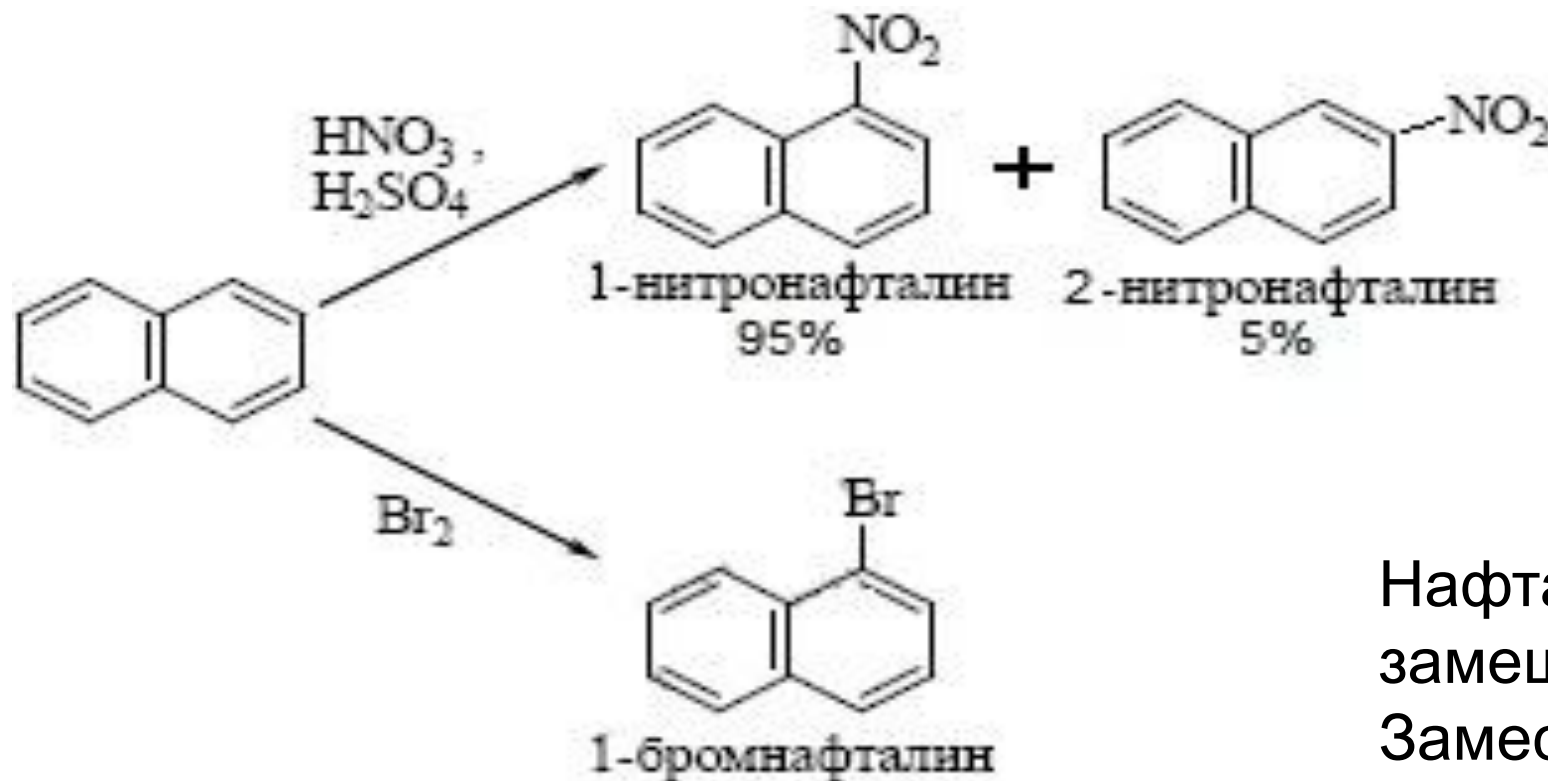
пери-

- Нафталин - ароматическим соединением, по своим свойствам напоминающим бензол. Устойчив к реакциям присоединения, характерным для ненасыщенных соединений.
- Для нафталина типичны реакции электрофильного замещения.
- Связи 1, 2 и 3, 4 в нафталине несколько аналогичны сопряженной системе в 1,3-бутадиене. Это находит отражение в активности α - положений к электрофильным реагентам и в реакциях присоединения.
- При вступлении электрофильного реагента в α - положение возникающий σ - комплекс более энергетически выгоден в сравнении с σ - комплексом, образующимся при атаке β - положения.



Химические свойства

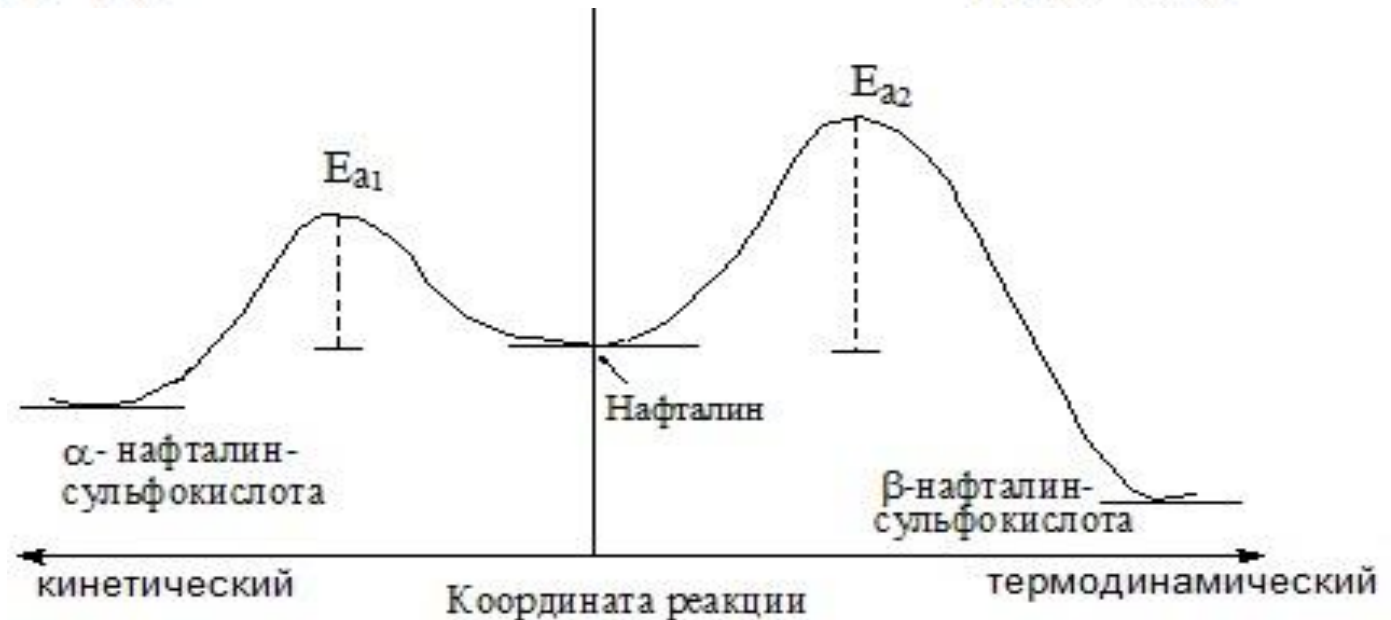
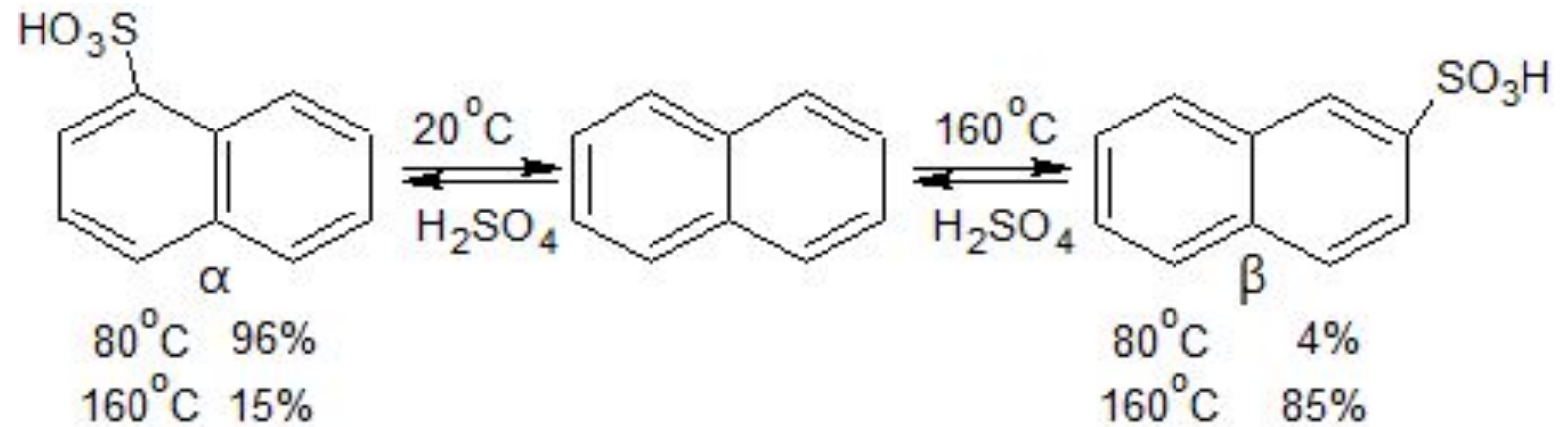
1. Галогенирование (без катализатора!) и нитрование:



Нафталин вступает в реакции замещения легче бензола. Заместители почти всегда вступают в α - положение.

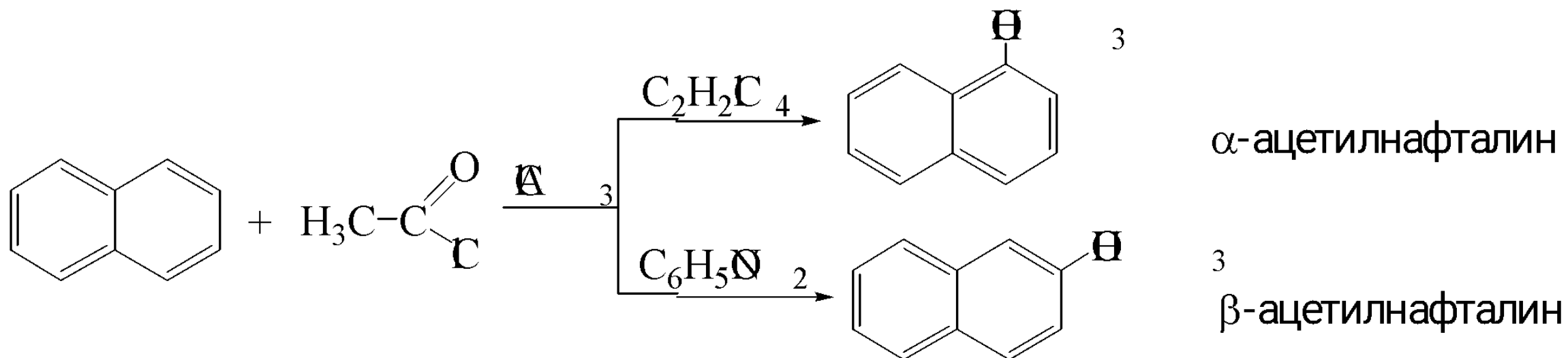
Химические свойства

2. Сульфирование на направление замещения оказывает влияние температура:



3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:

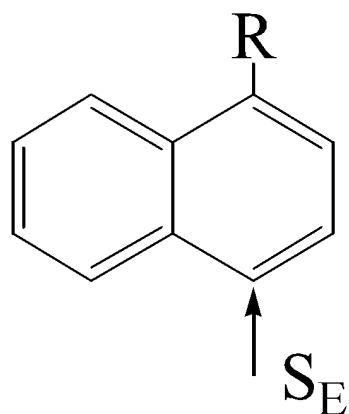
в зависимости от растворителя приводит к α - или β -изомеру



Ориентация электрофильного замещения в нафталине

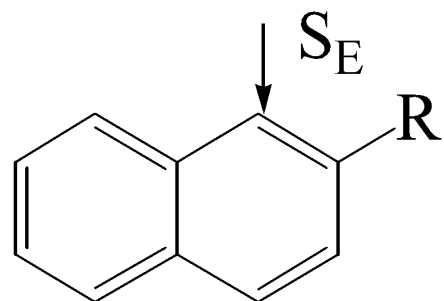
Как и в случае ряда бензола, заместители в нафталиновом кольце оказывают влияние на вступление электрофильной частицы.

1. Электронодонорный заместитель в α - положении ориентирует новый заместитель в то же кольцо в положение 4:



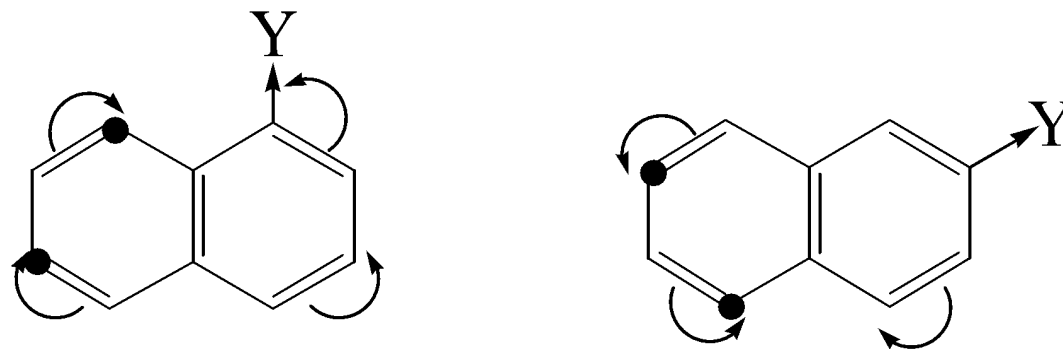
$R = \text{CH}_3, \text{OH}$ и т.д.

2. Если такой заместитель находится в β - положении, то ориентация происходит в орто - положение (α):



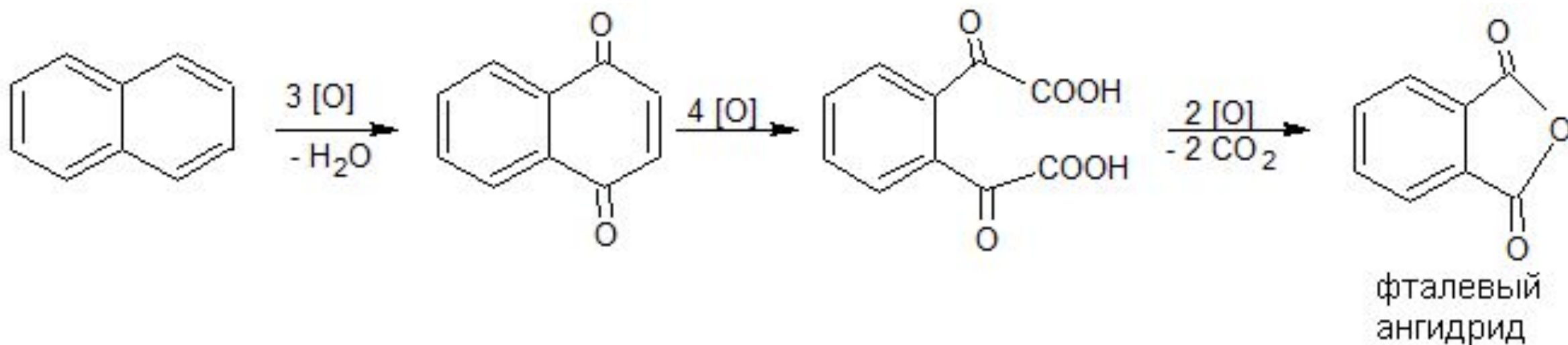
R = CH₃, OH и т.д.

Если в одном из колец находится электроноакцепторный заместитель, то такое кольцо дезактивируется к электрофильному замещению и новая электрофильная частица вступает во второе кольцо:



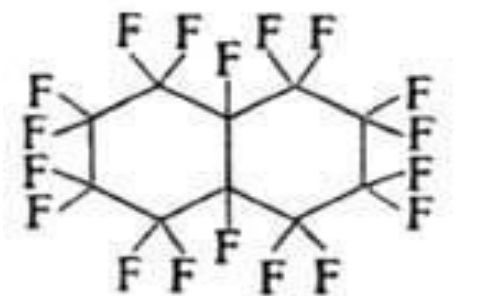
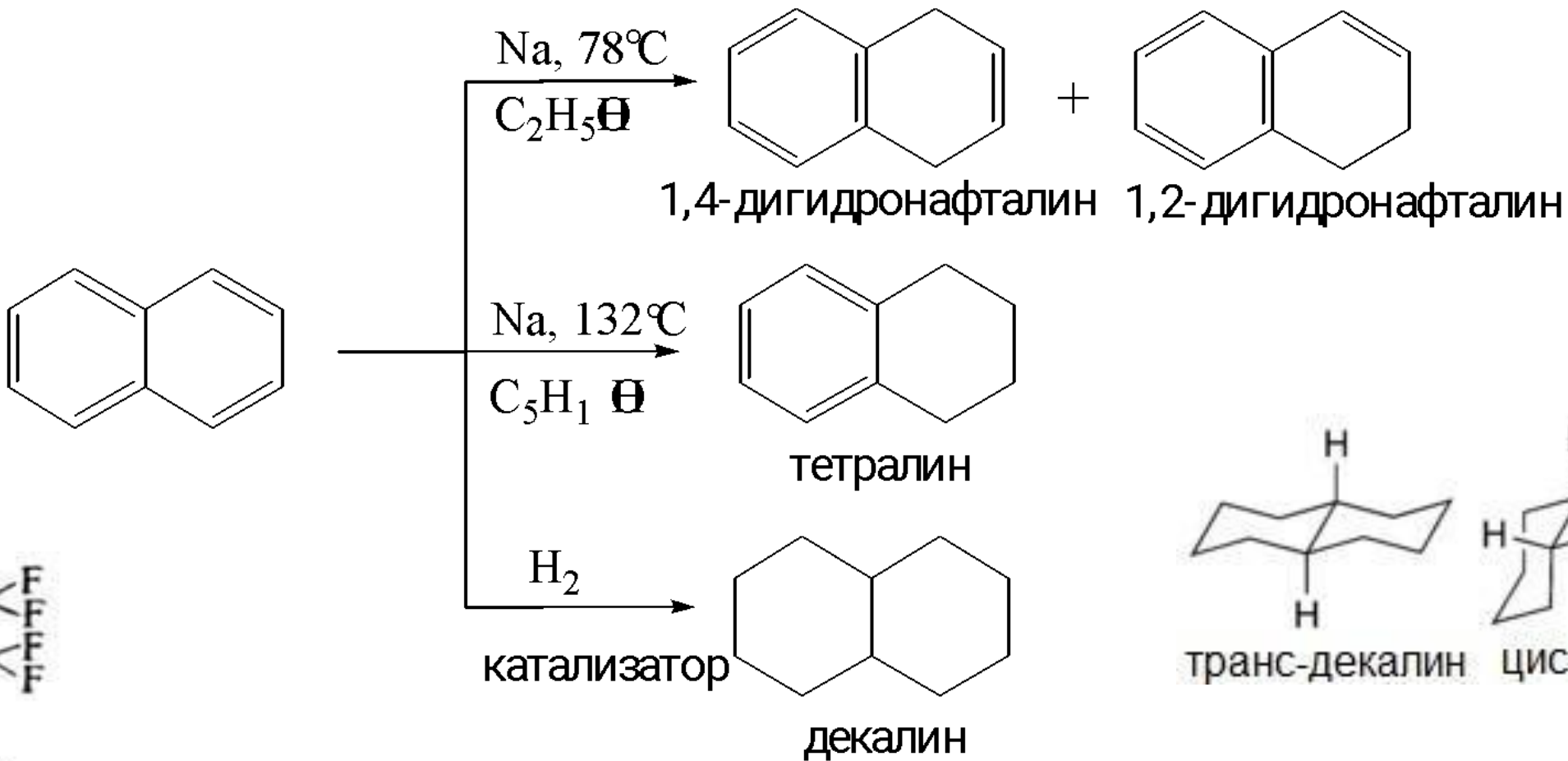
Химические свойства

4. **Окисление нафталина** кислородом воздуха в присутствии V_2O_5 приводит к разрушению одного кольца:



Химические свойства

5. Восстановление: *реакции присоединения* протекают легче, чем для бензола

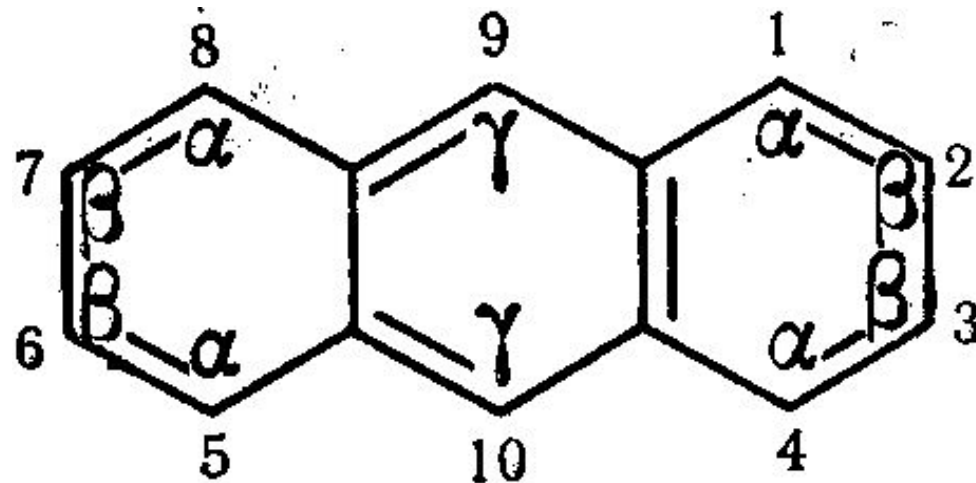


перфтордекалин
искусственная кровь

Антрацен

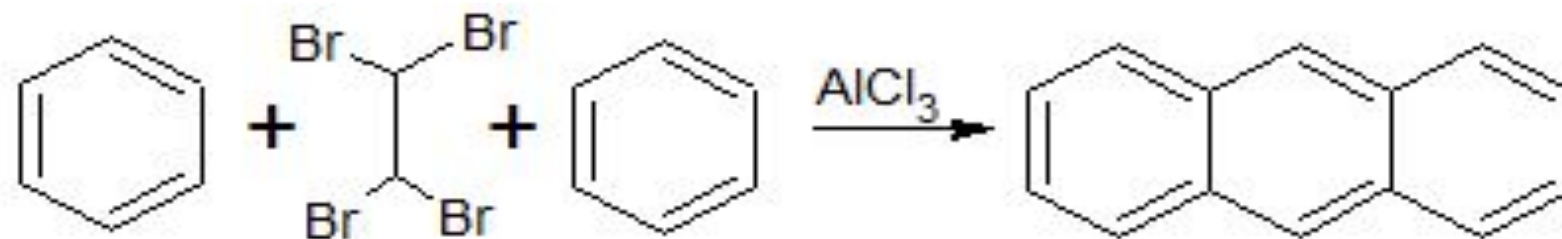
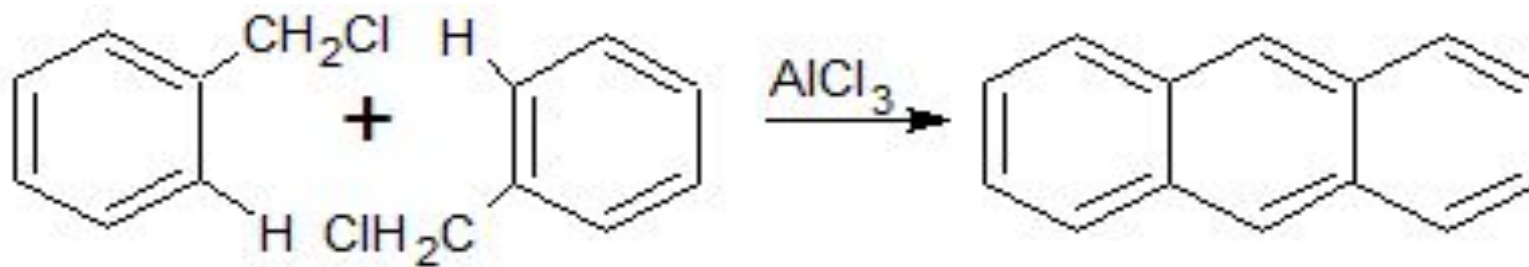
$t_{пл} = 216^{\circ}\text{C}$, плоский. По своим свойствам относится к ароматическим соединениям.

Для монозамещённых существует три изомера



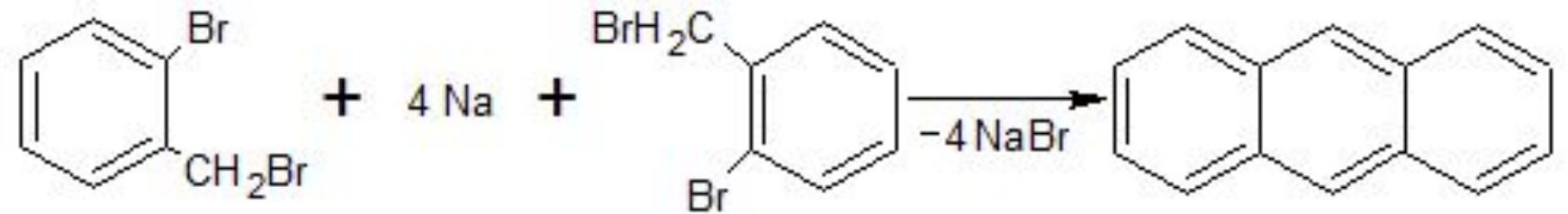
Способы получения

1. Из каменноугольной смолы
2. Реакция Фриделя-Крафтса:

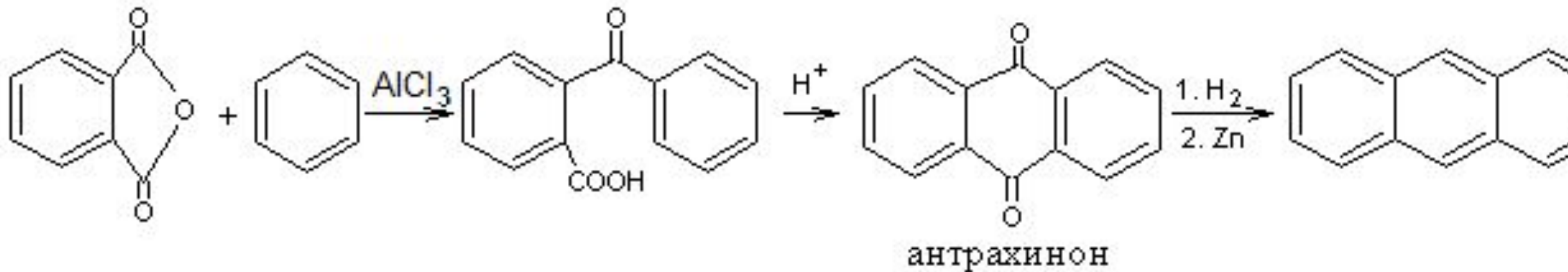


Способы получения

Реакцией Вюрца-Фиттига:



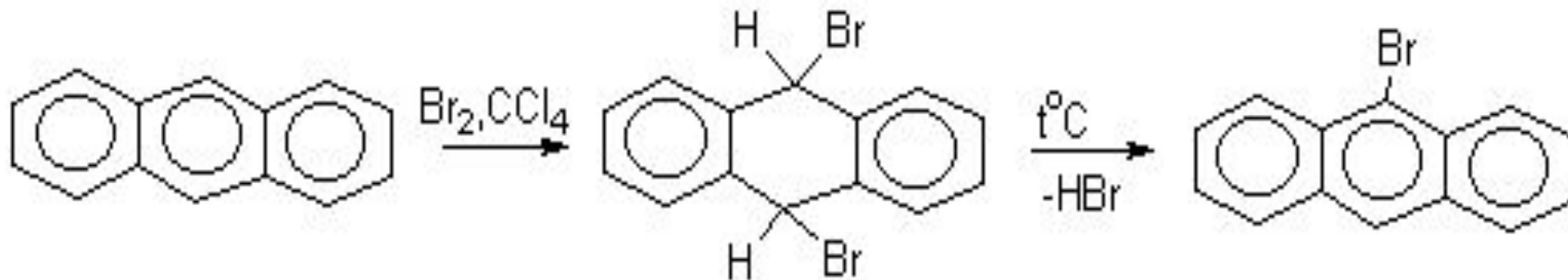
Через антрахинон:



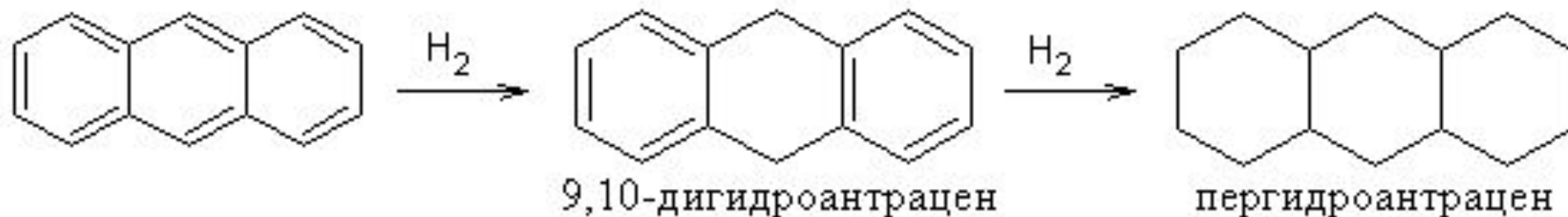
Химические свойства. Присоединение в 9 и 10 положения.

Характерна еще большая неопределенность, чем для нафталина. Наиболее активными являются положения 9, 10

Галогенирование:

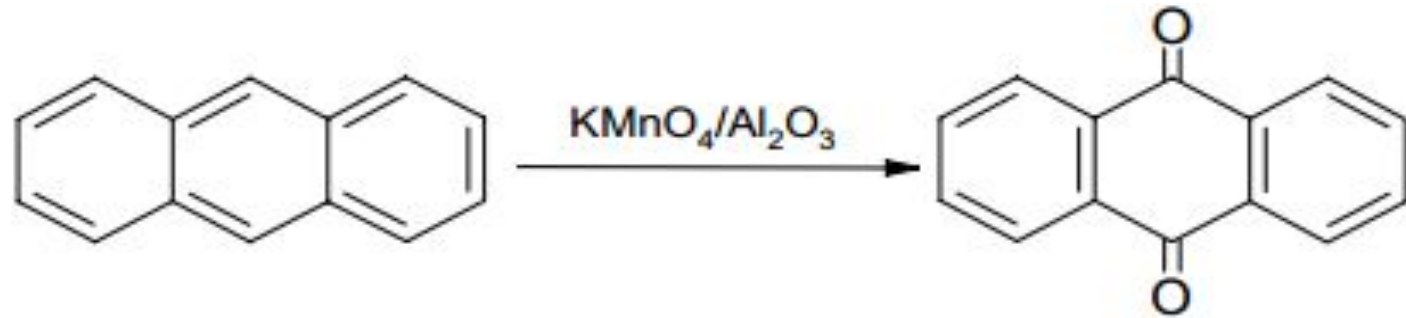


Гидрирование:

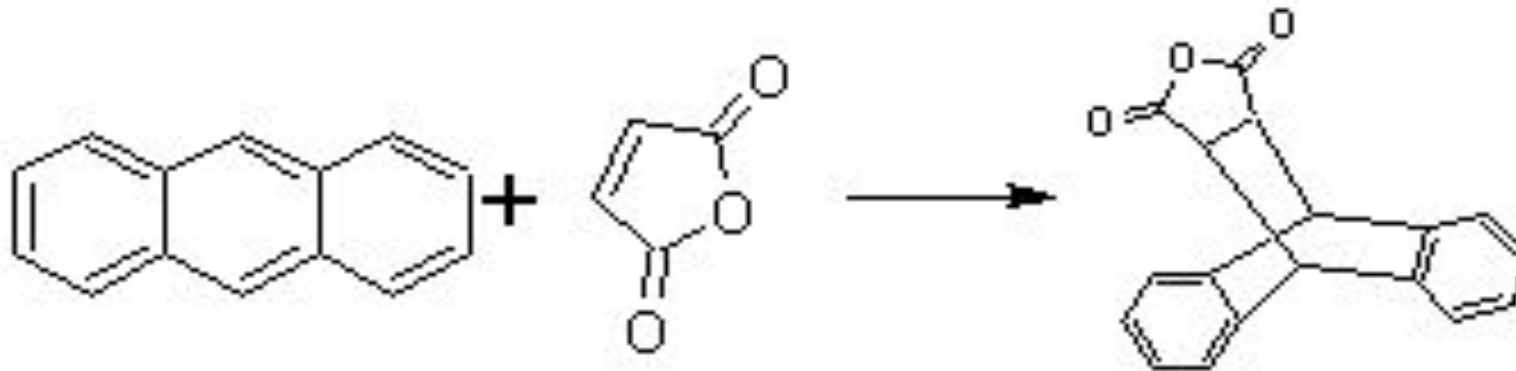


Химические свойства. Присоединение в 9 и 10 положения.

3. Окисление: антрацен еще менее устойчив к реакциям окисления и восстановления, чем нафталин. Окисляется до 9, 10 хинонов,

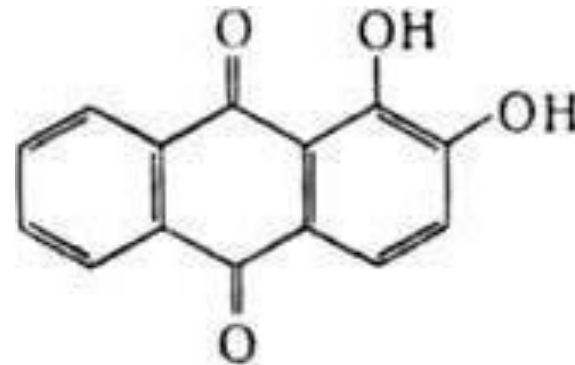


4. Реакция Дильса-Альдера:



Химические свойства

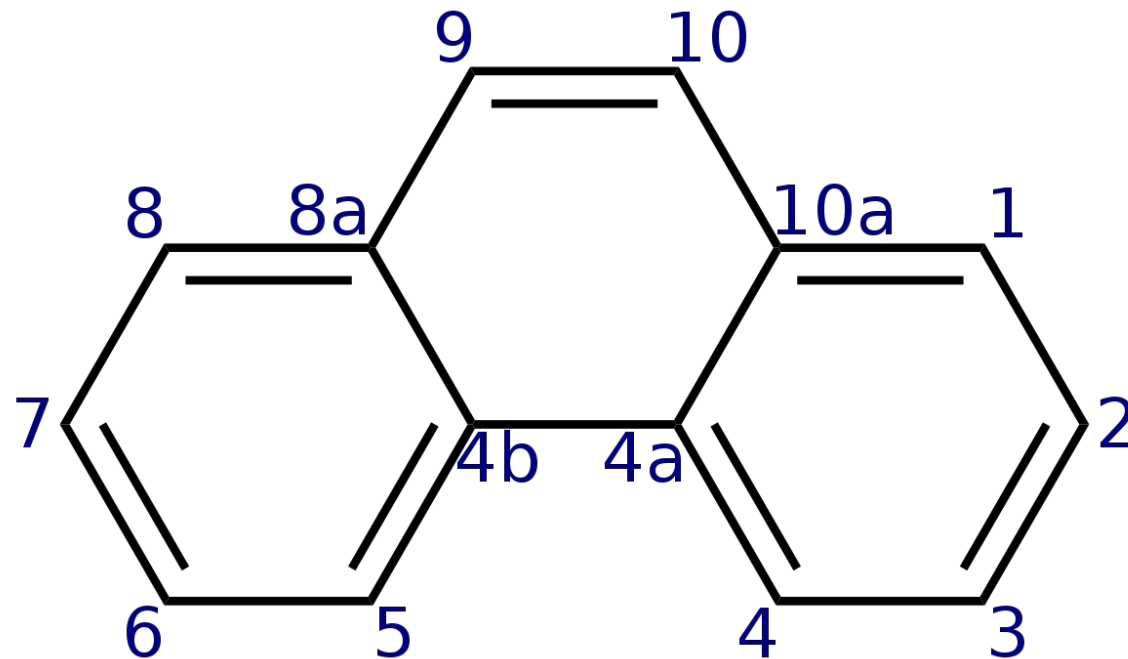
.Наиболее важным из производных антрацена являются антрахиноны, производные которого являются красителями



ализарин

Фенантрен

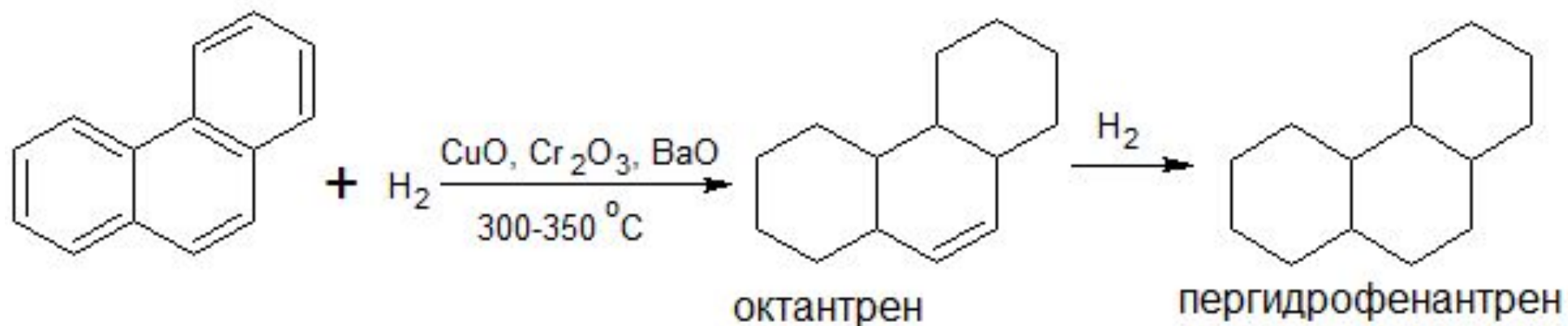
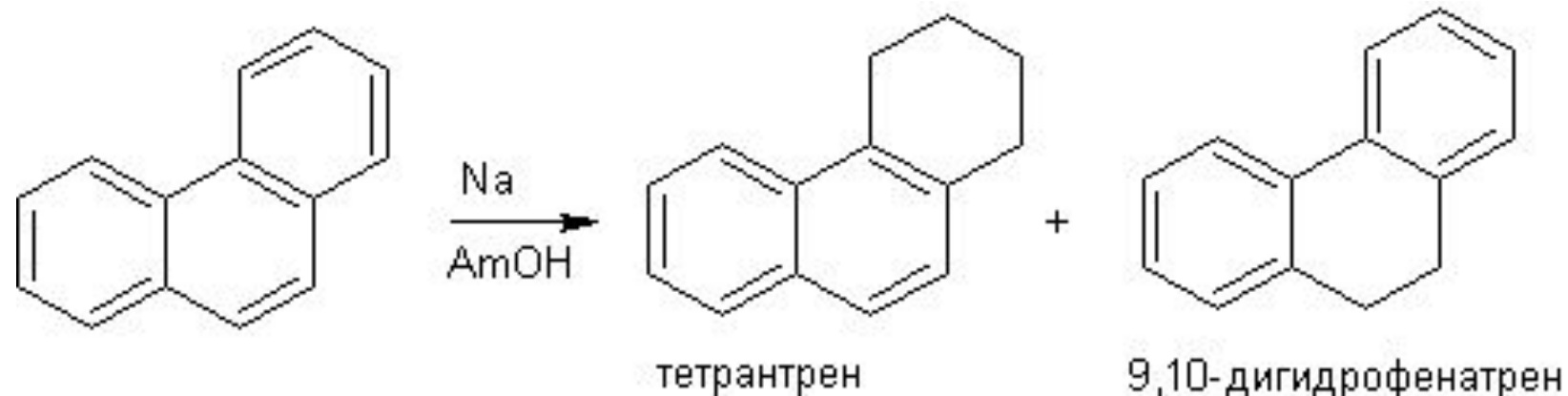
$t_{пл} = 100^{\circ}\text{C}$



Химические свойства. Реакции по положению

9, 10

Фенантрен, так же, как и *антрацен*, легко присоединяет в положение 9,10.

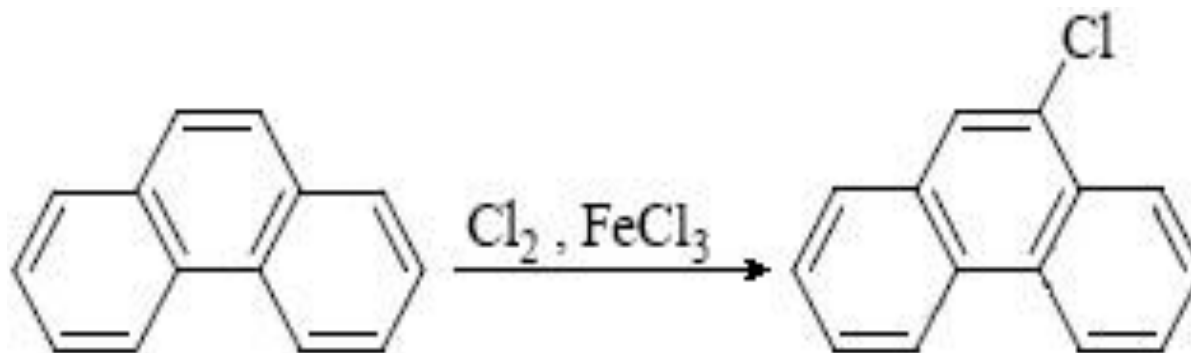


Химические свойства. Реакции по положению

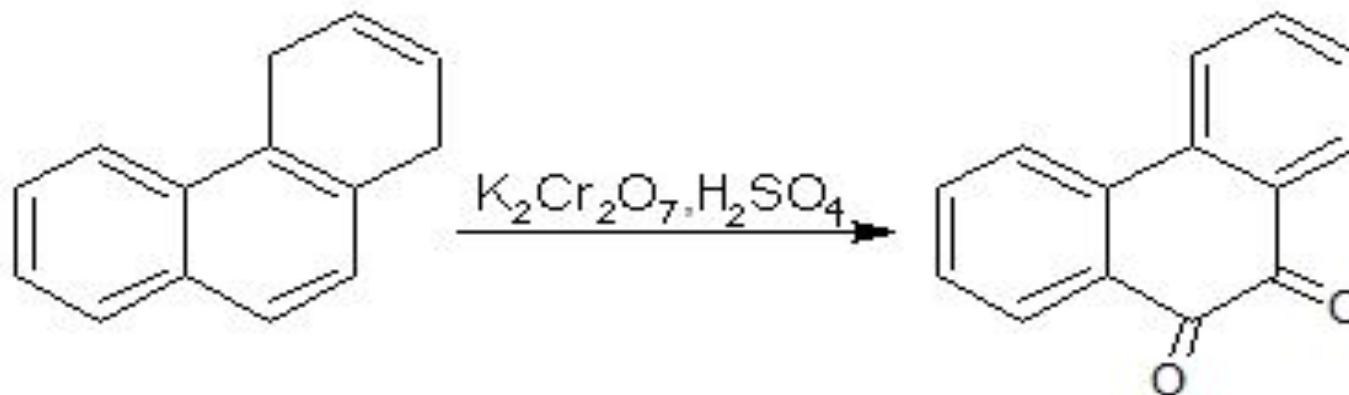
9, 10.

Эти же положения (9 и 10) более активны для электрофильной атаки и легче подвергаются воздействию кислорода:

Галогенирование:

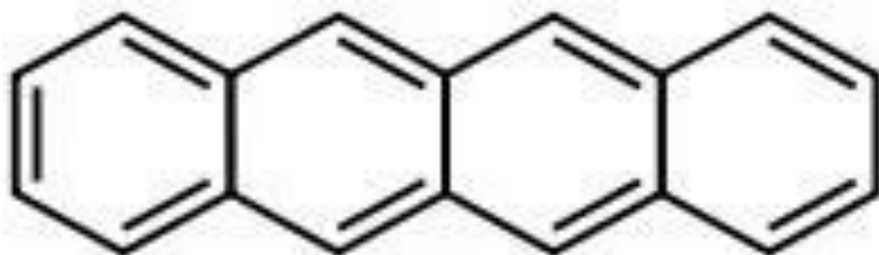


Окисление:

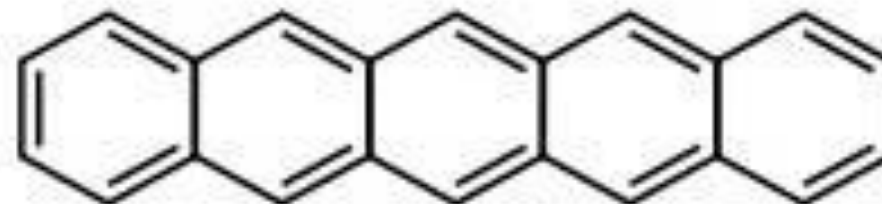


Полиядерные арены

Линейные:



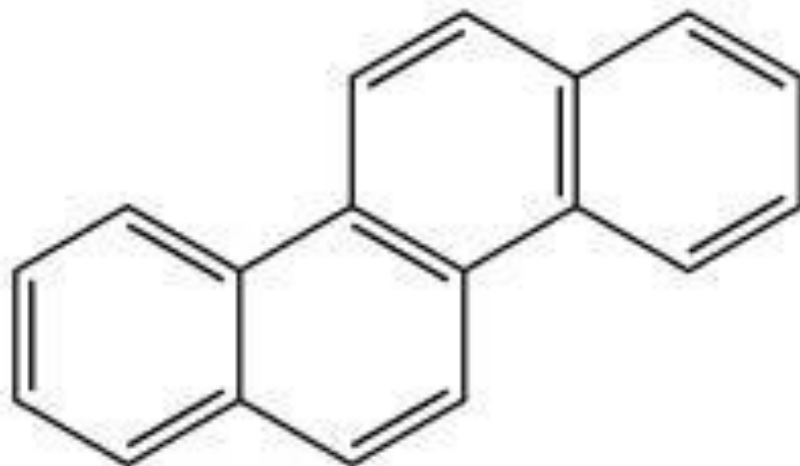
тетрацен
(нафтацен) оранжевый



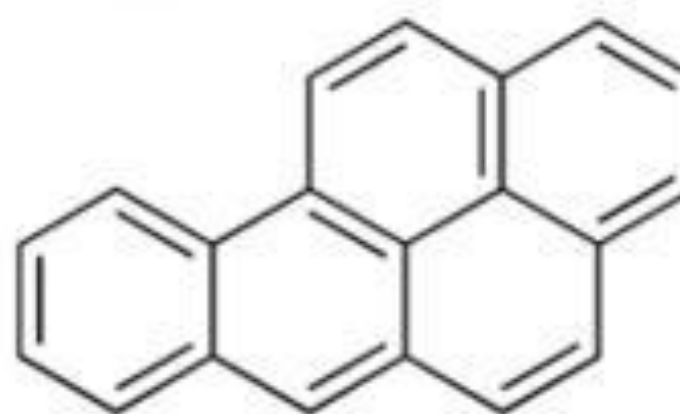
пентацен синий

Полиядерные арены

Ангулярные:



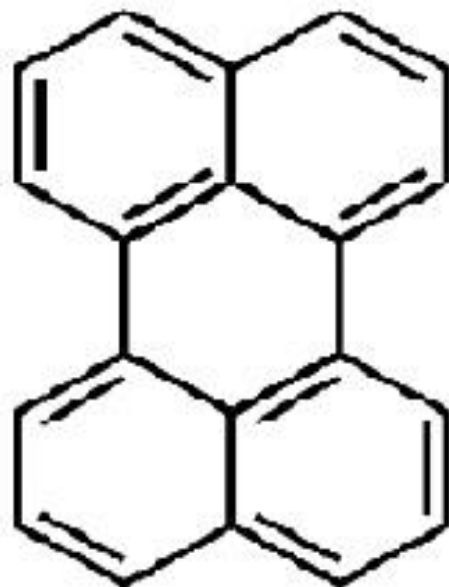
хризен



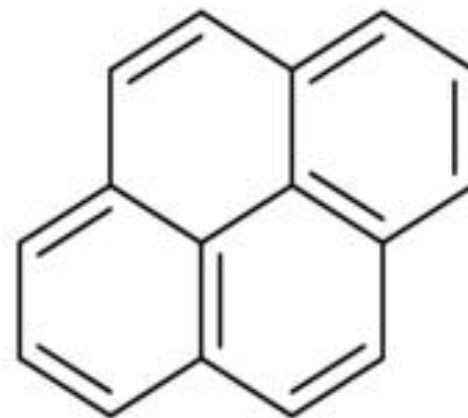
3,4-бензпирен (канцероген)

Полиядерные арены

Полностью конденсированные:



перипен



пирен



коронен