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»

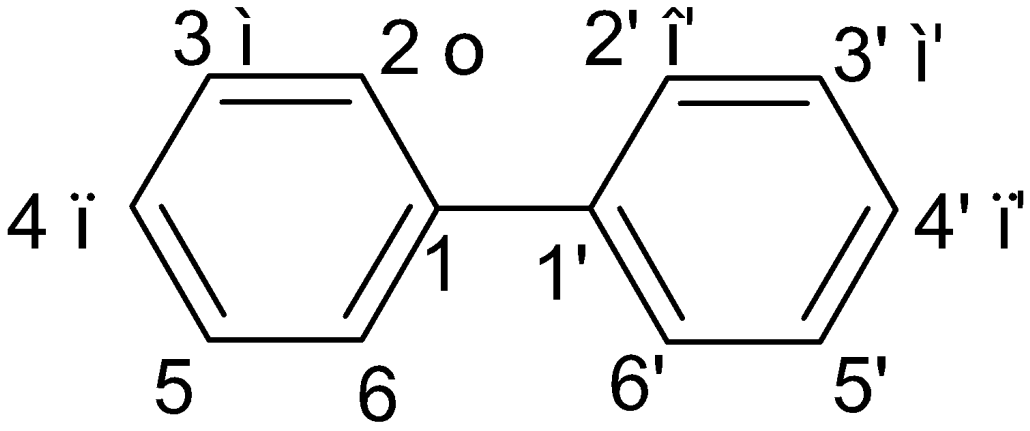
Органическая химия

Тема: Многоядерные ароматические углеводороды

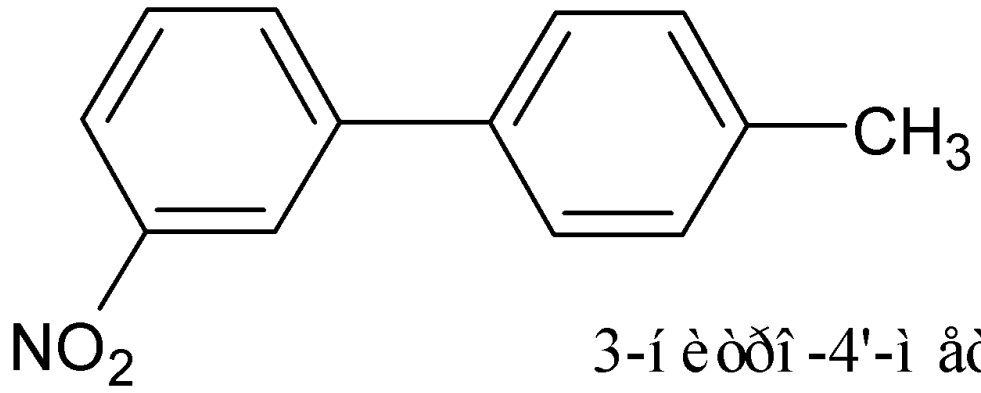
Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н.

Самара

Дифенил (бифенил)

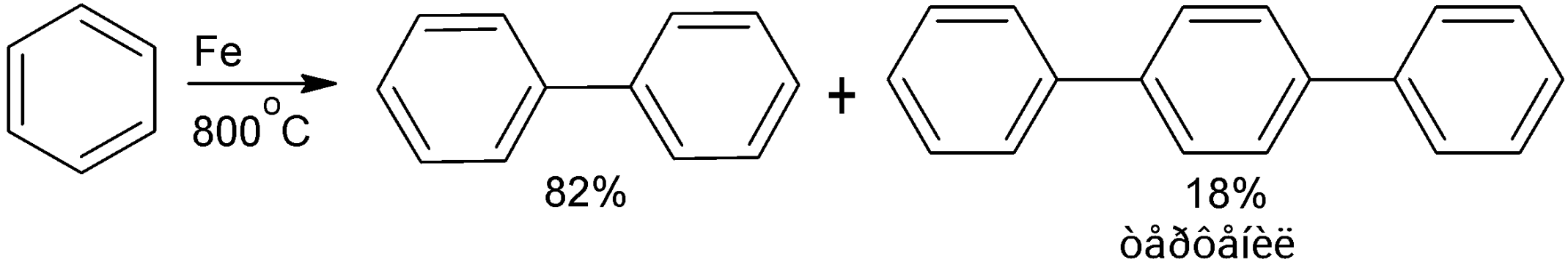


$t_{пл}$=70°C, $t_{кип}$=246°C.

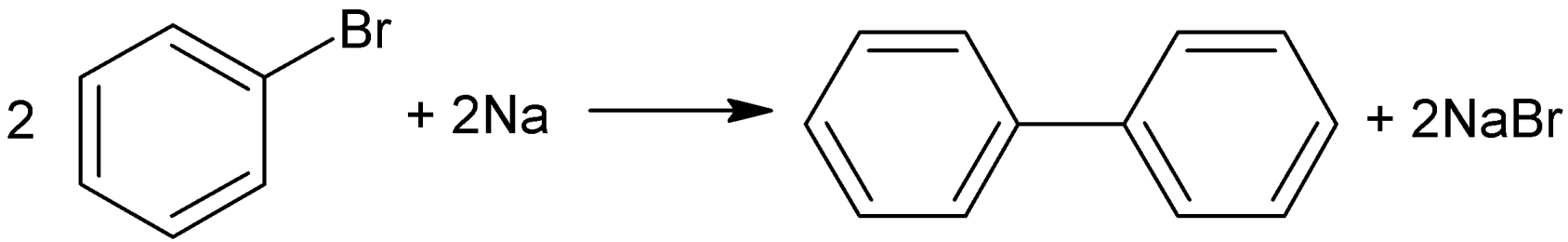


3-í èòðî-4'-ì åòèëäèôåíèë

Способы получения:

А) 

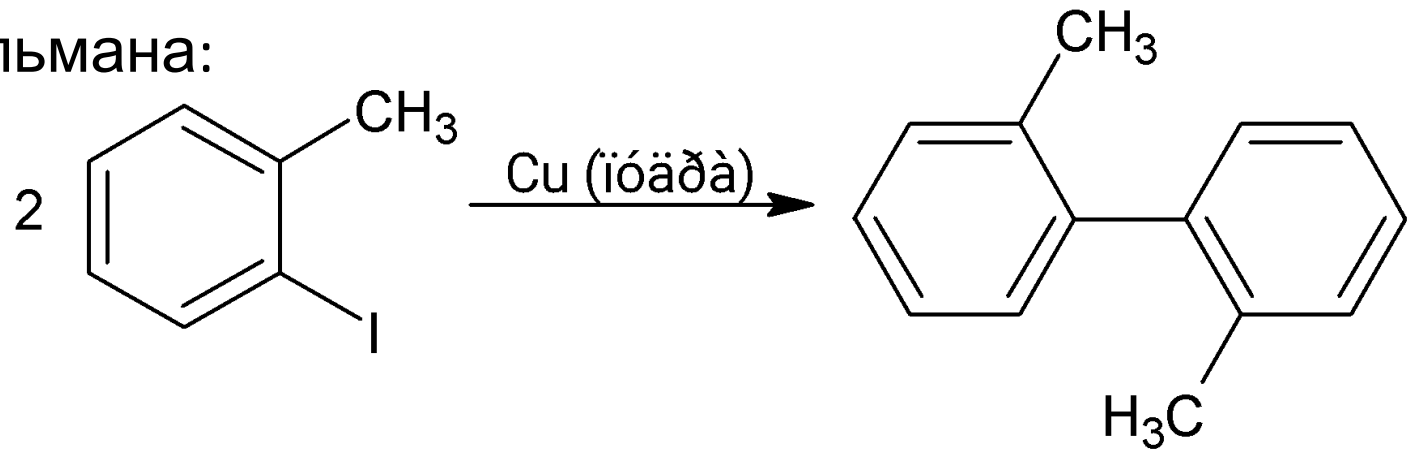
Б) Реакция Вюрца:



Способы получения:

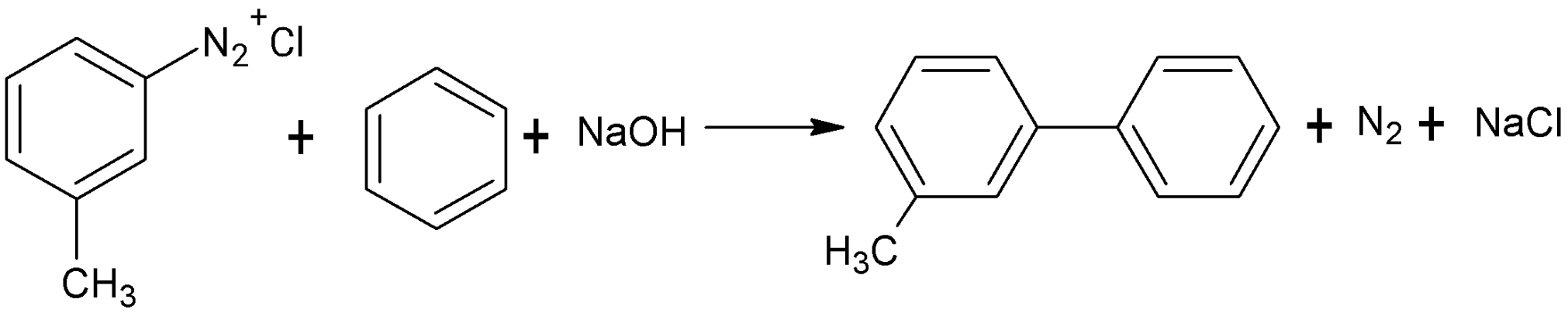
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

В) Реакция Ульмана:



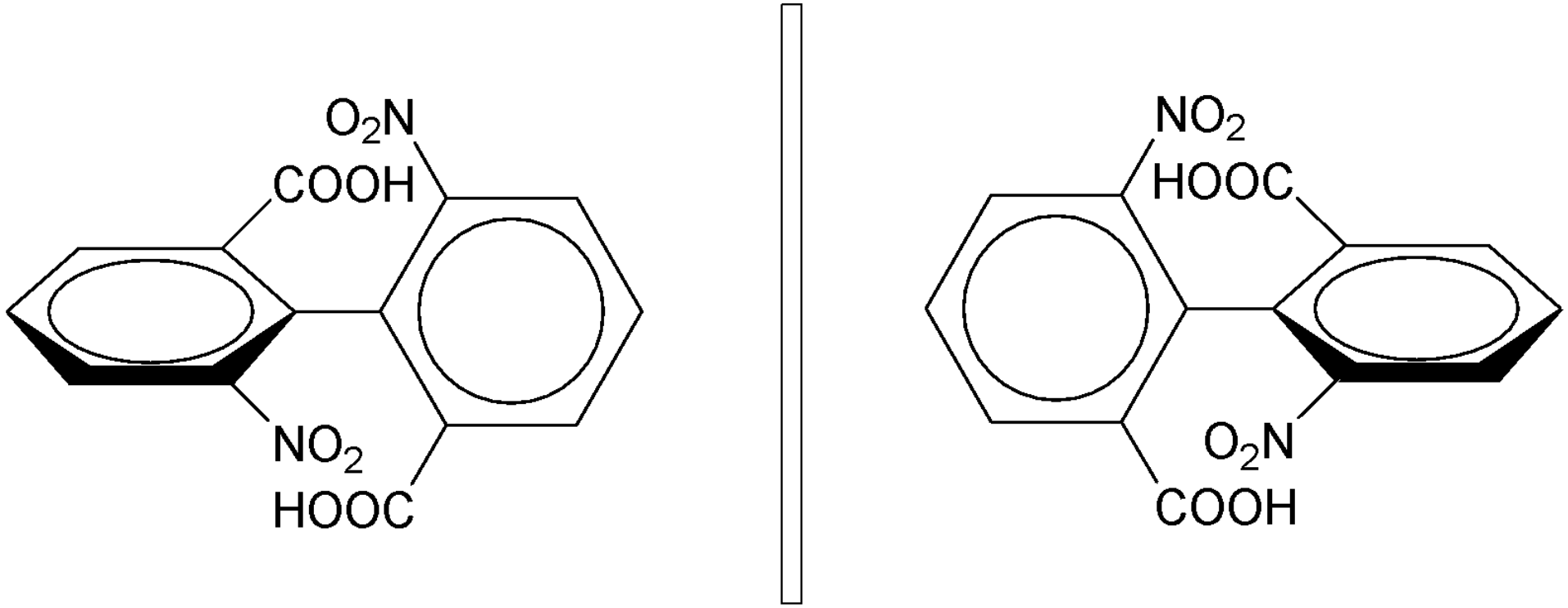
ArI > ArBr >> ArCl

Г) Реакция Гомберга-Бахмана:

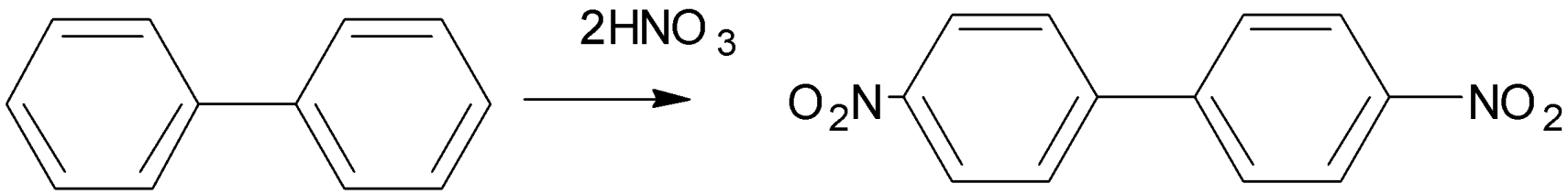


Атропоизомерия (поворотная), зеркальные изомеры:

Поворот на 45° в бифениле.



Реакции электрофильного замещения



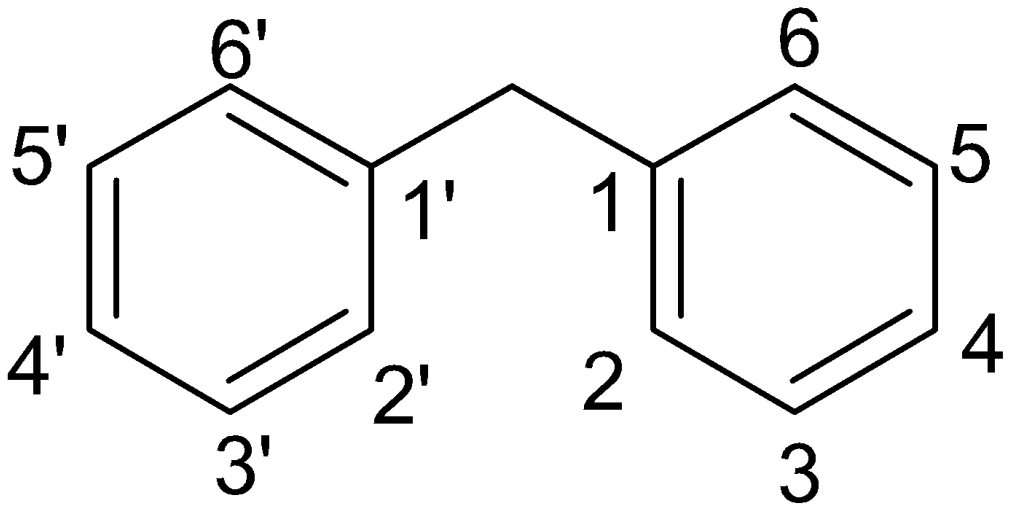
Ph - çàì åñòèòåëü ï åðâî ãî ðî äà

Дифенилметан

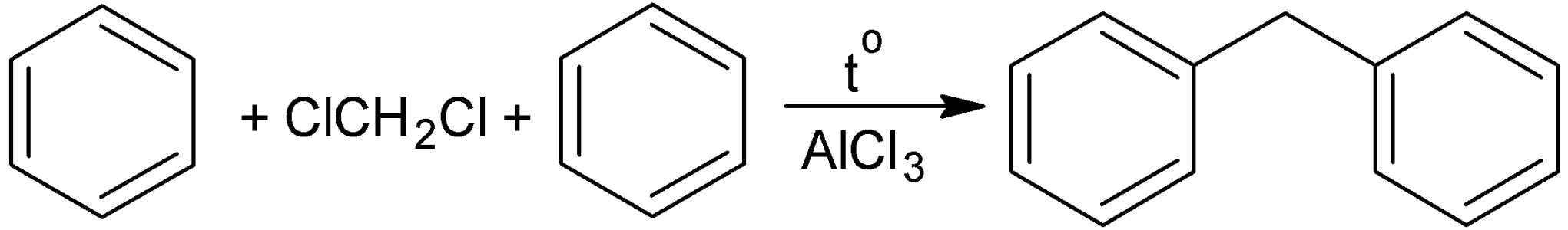
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

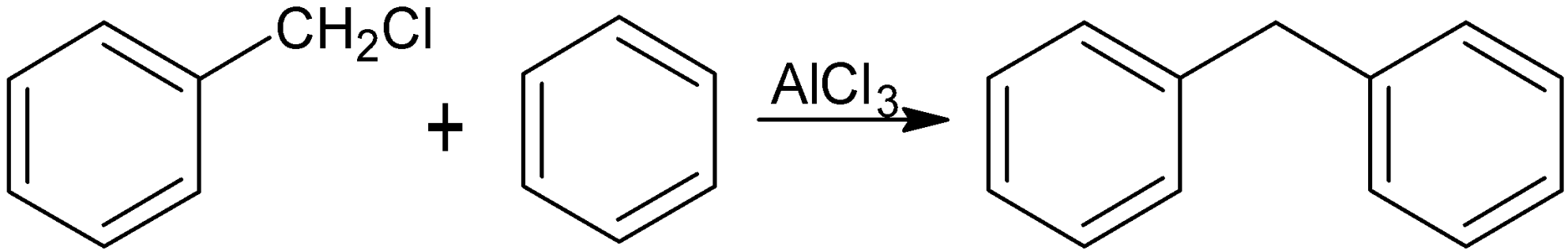
$t_{пл}$=27°C, $t_{кип}$=262°C

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



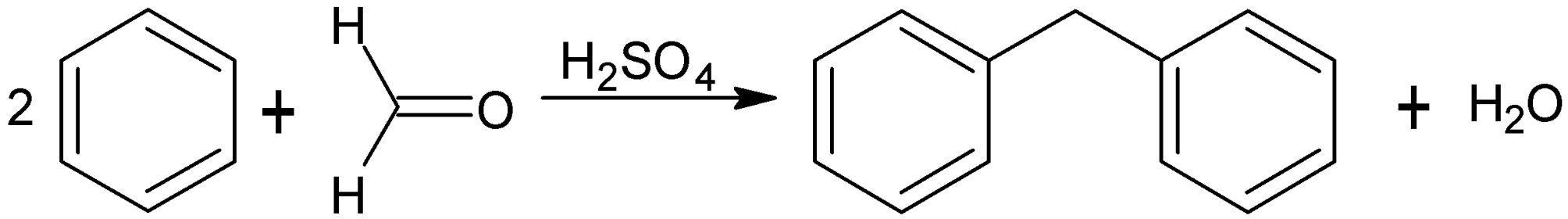
Способы получения

1. 

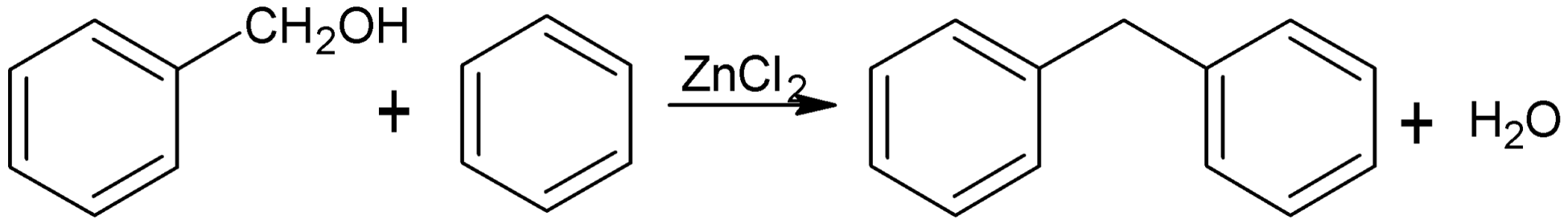
2. 

Способы получения

3.



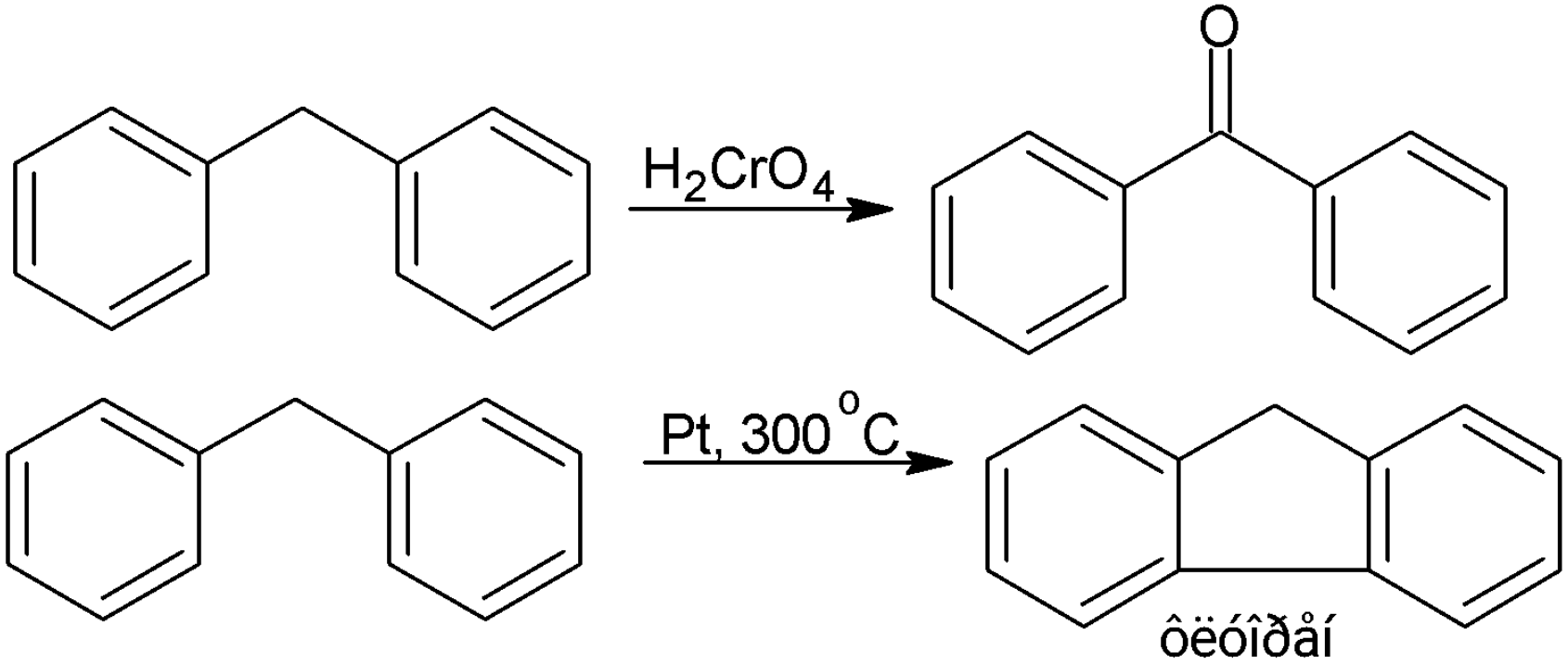
4.



Химические свойства

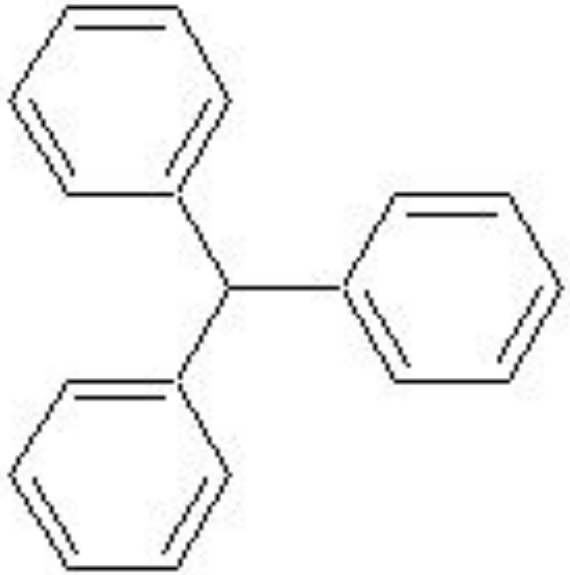
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Окисление

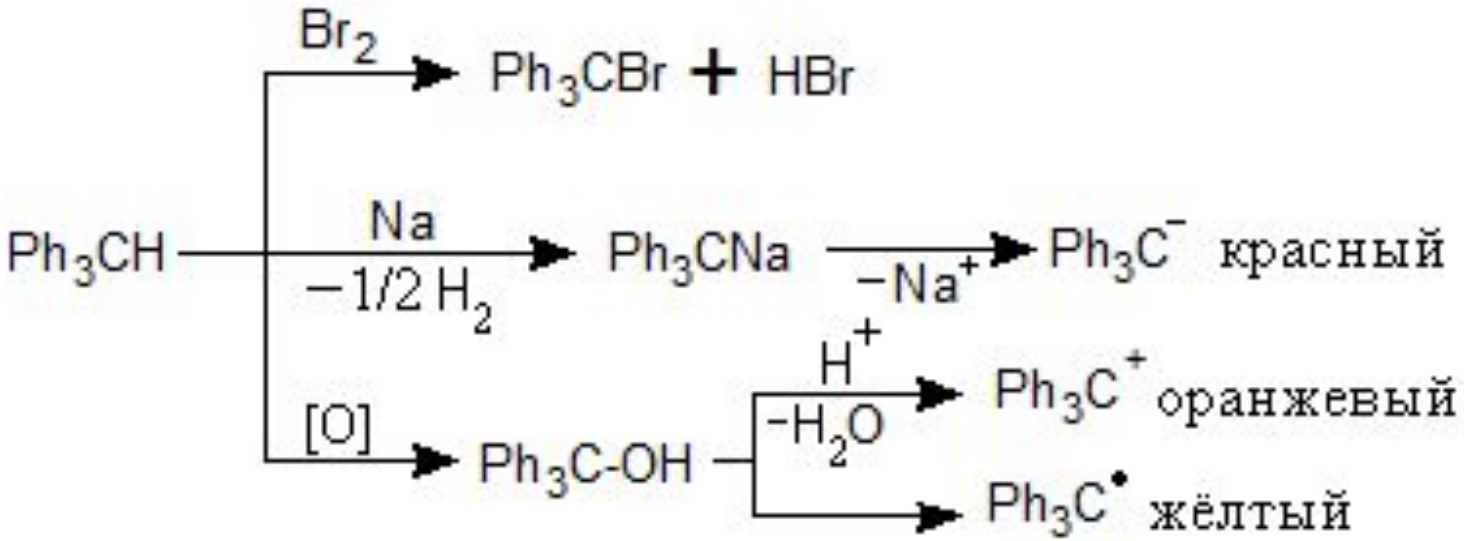


Трифенилметан

$t_{пл}$=92°C, $t_{кип}$=359°C

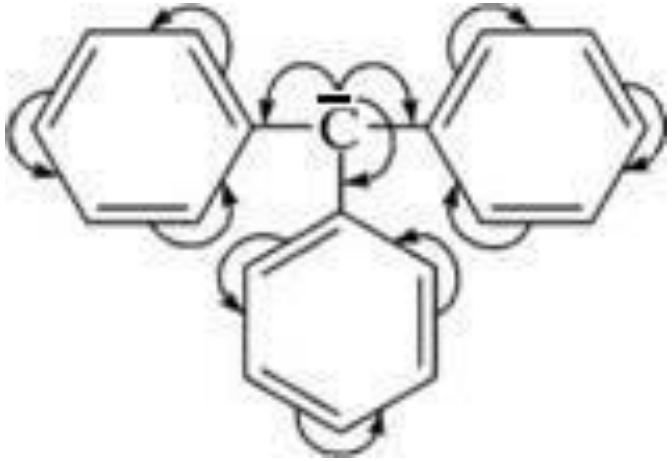


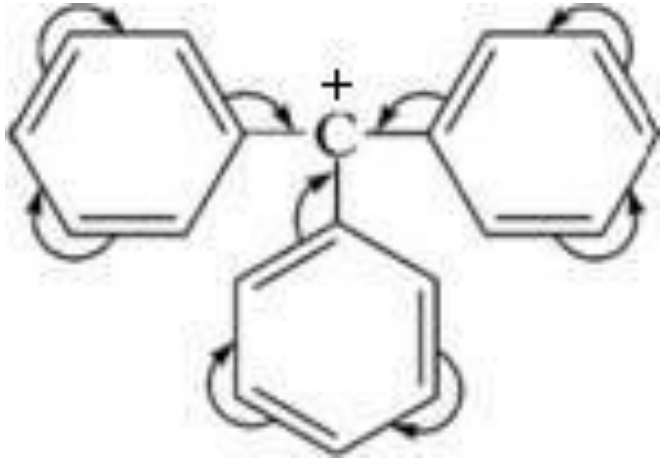
Атом водорода очень подвижный:

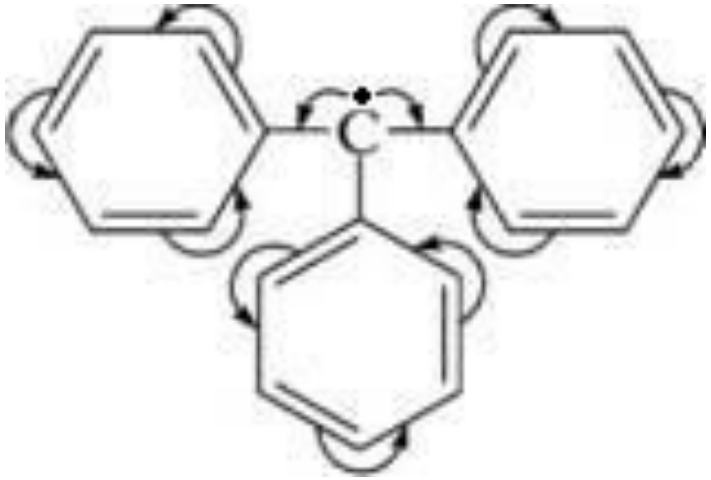


Делокализация

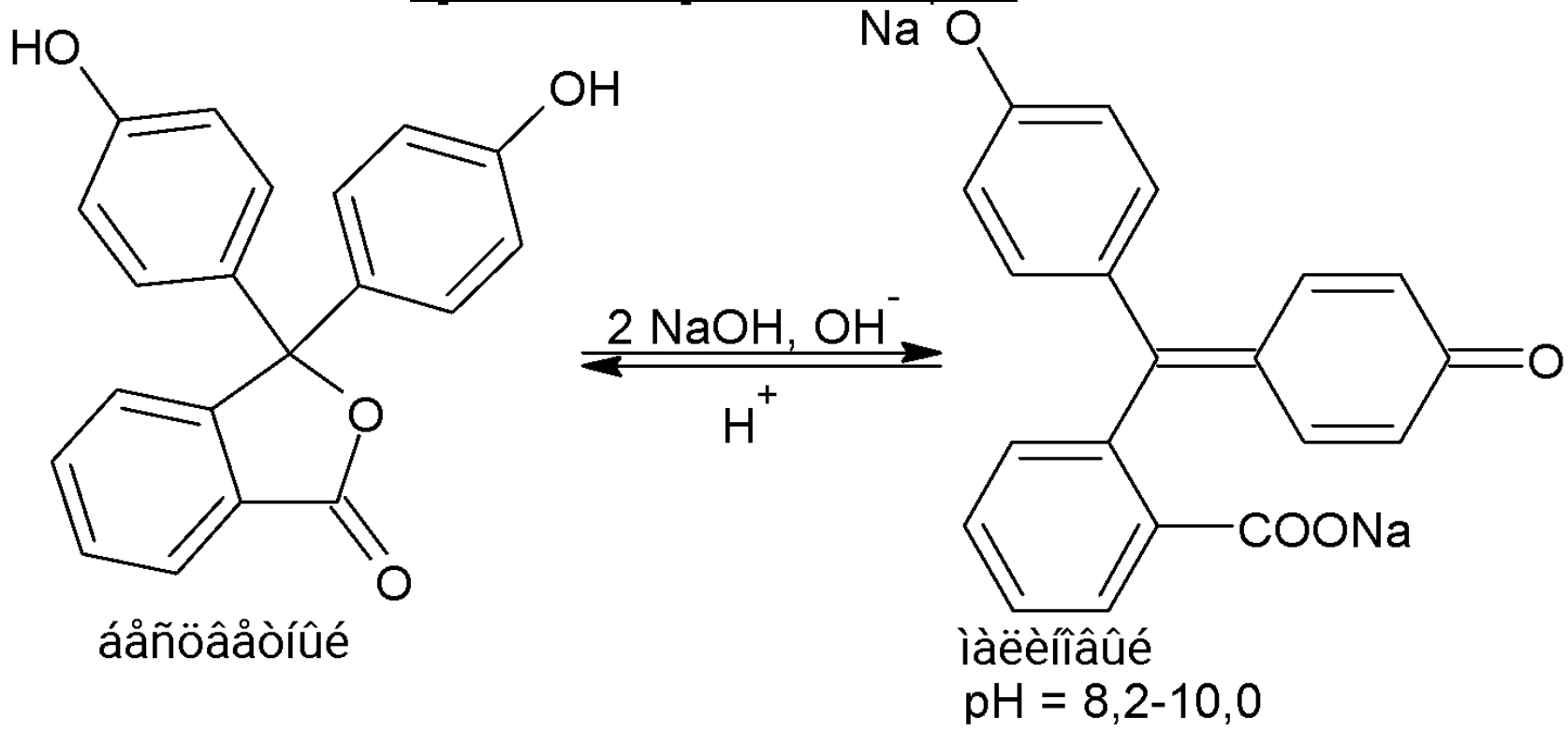
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет







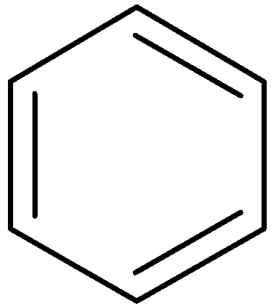
Изменение окраски фенолфталеина

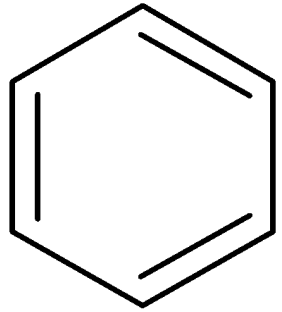


При pH>12 снова бесцветный.

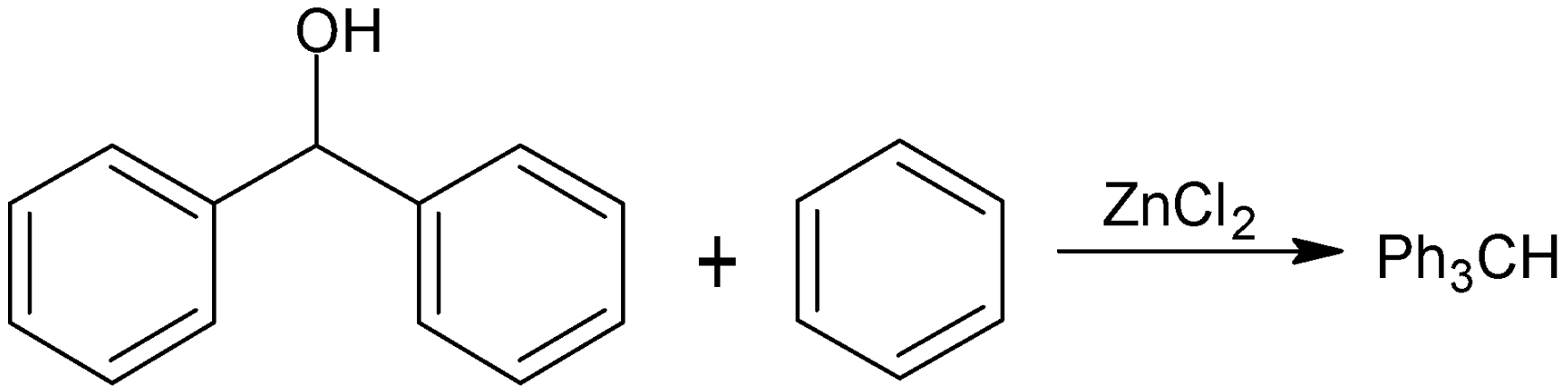
Способы получения

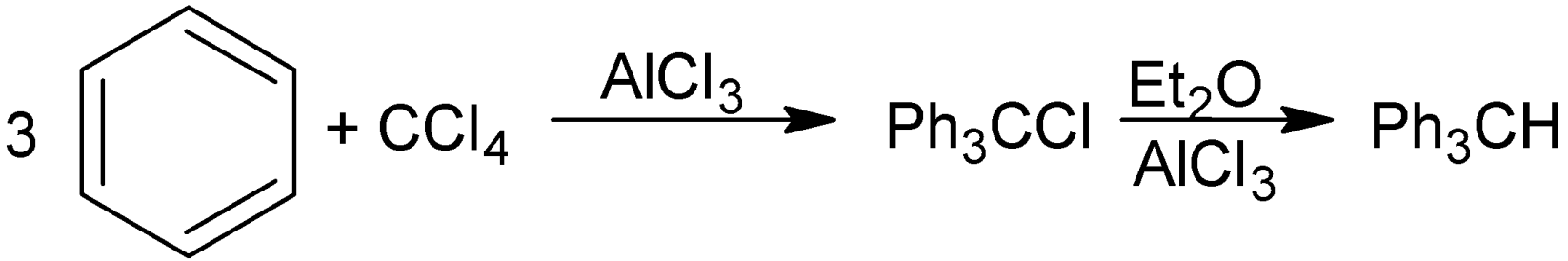
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

1. $CHCl_3 + 3$  $\xrightarrow{AlCl_3}$ $Ph_3CH + 3HCl$

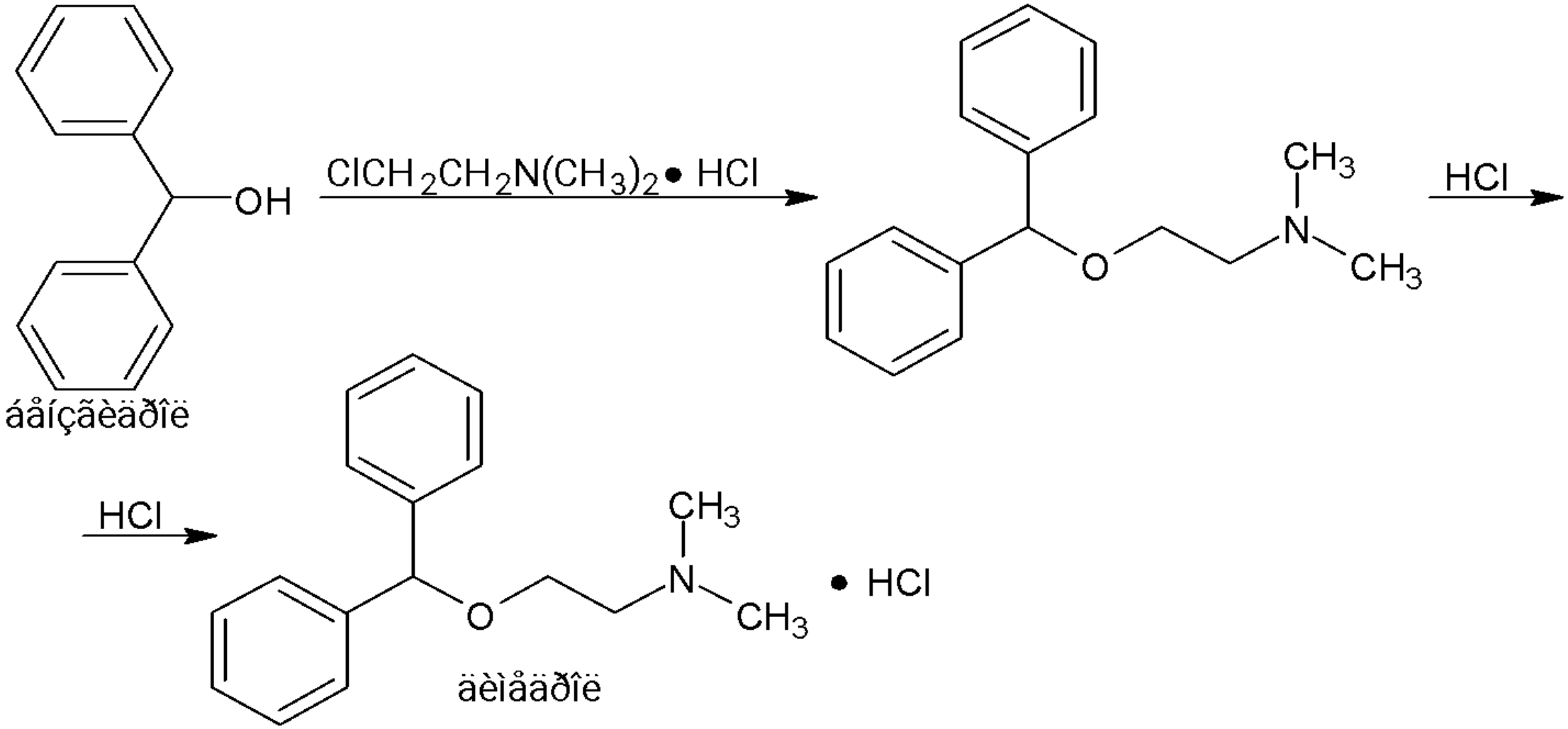
2. $PhCHCl_2 + 2$  $\xrightarrow{AlCl_3}$ Ph_3CH

Способы получения

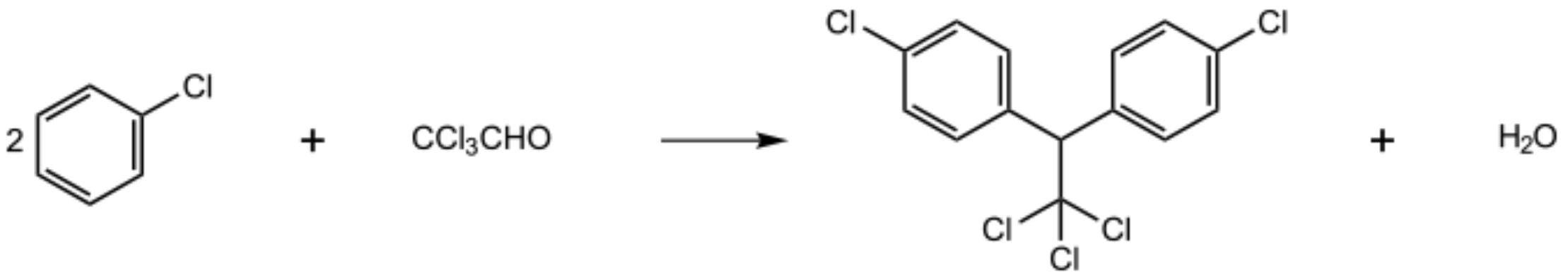
3. 

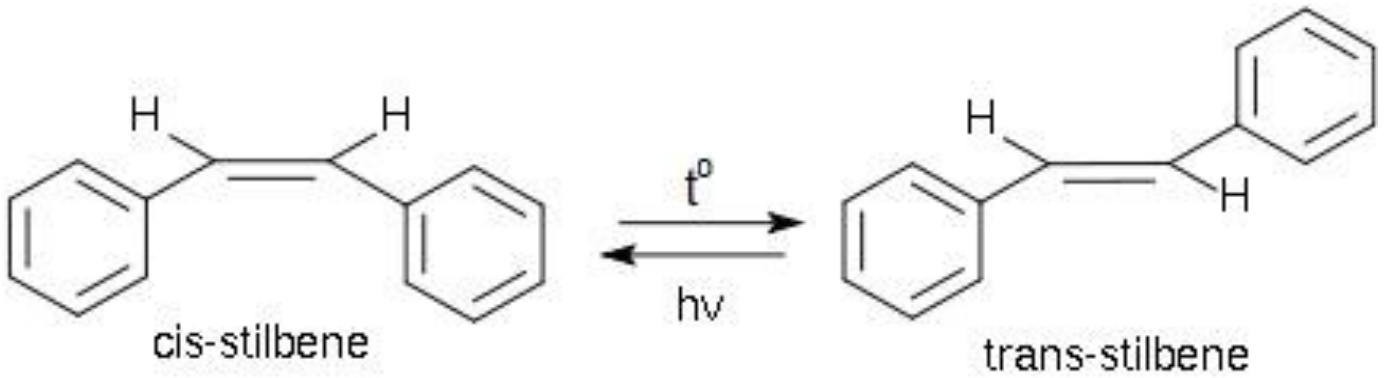
4. 

Получение димедрола



Получение ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтана):



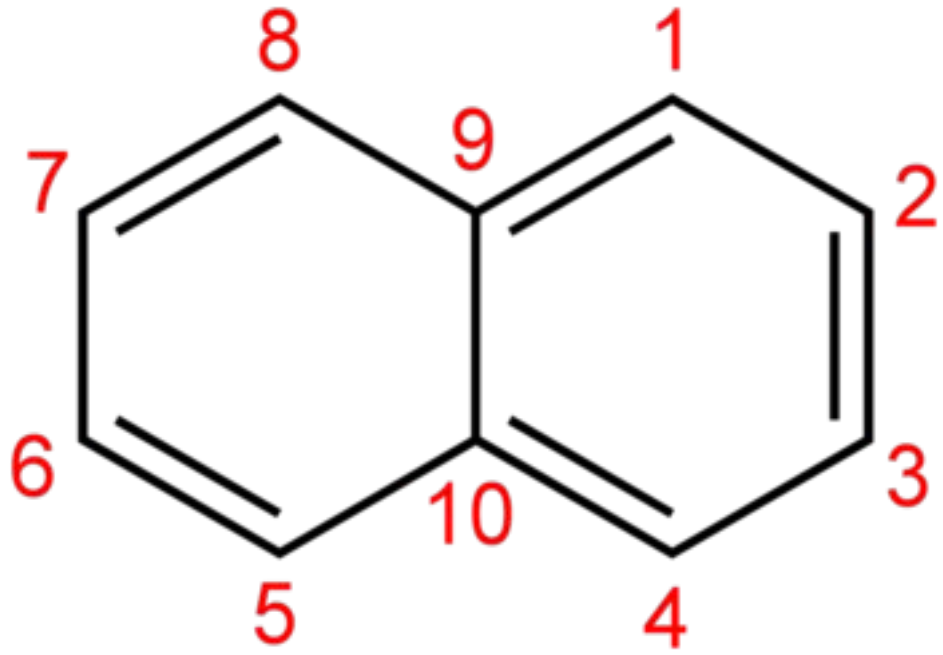


Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин.

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

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°С, т. кип. 218° С, легко возгоняется, обладает характерным запахом.

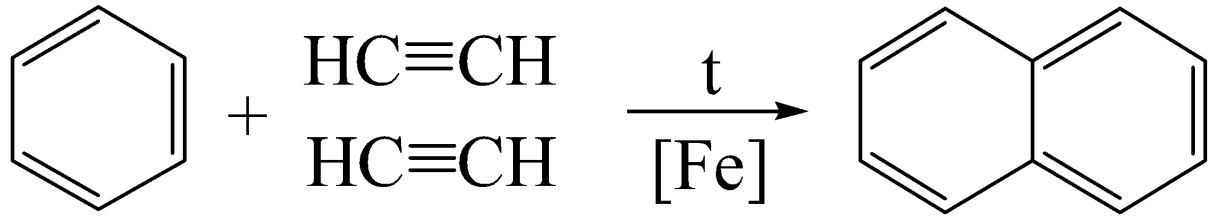


Способы получения

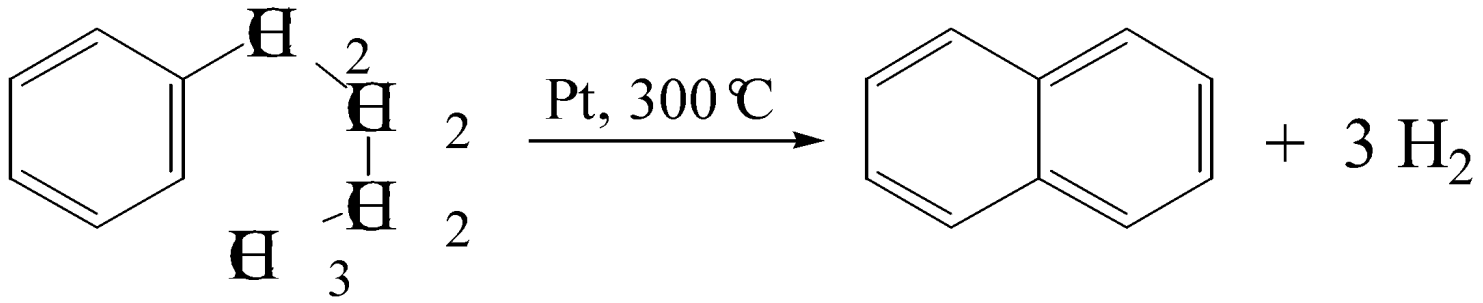
Промышленным источником получения является каменноугольная смола и продукты пиролиза нефти (фр. 180-230°С).

Синтетически нафталин может быть получен следующими способами:

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



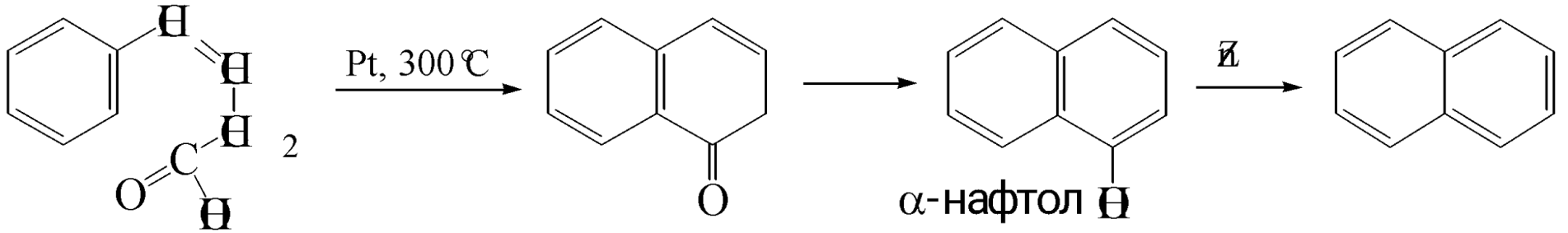
2. Дегидрогенизацией гомологов бензола, содержащих в боковой цепи не менее четырех атомов углерода:



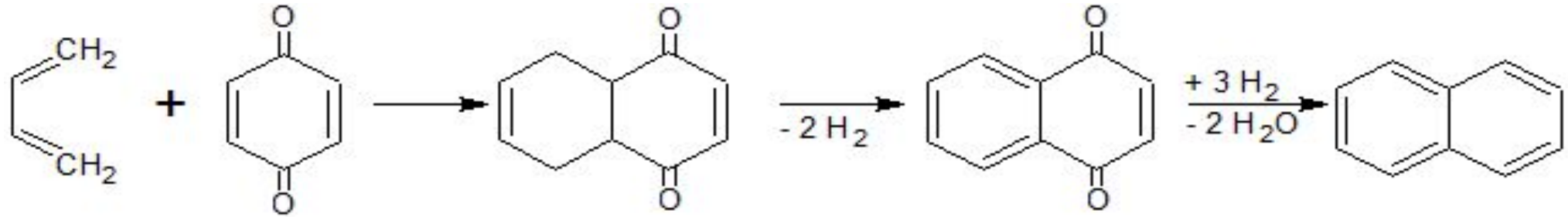
Способы получения

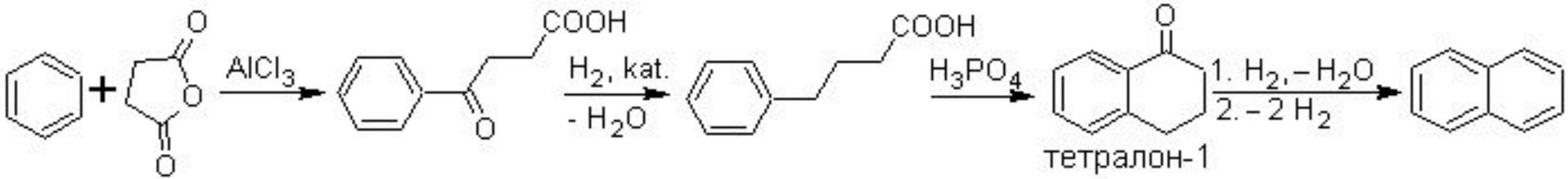
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Из стирилуксусной кислоты:

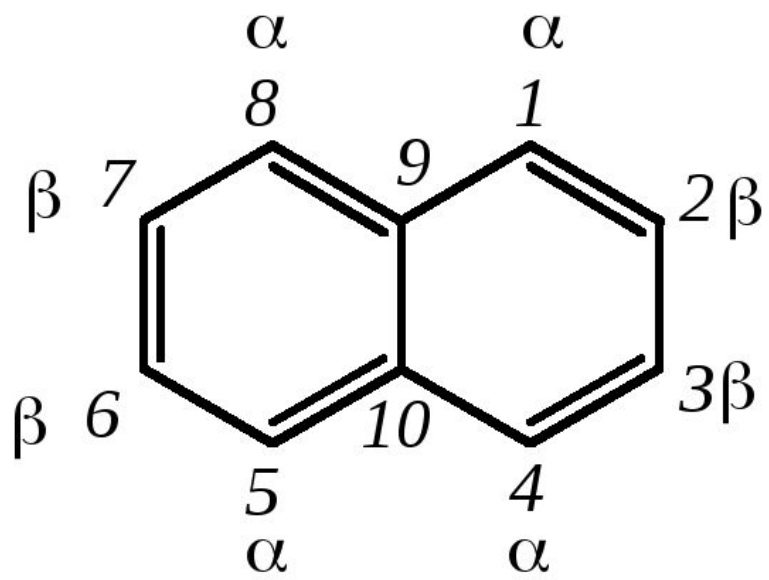


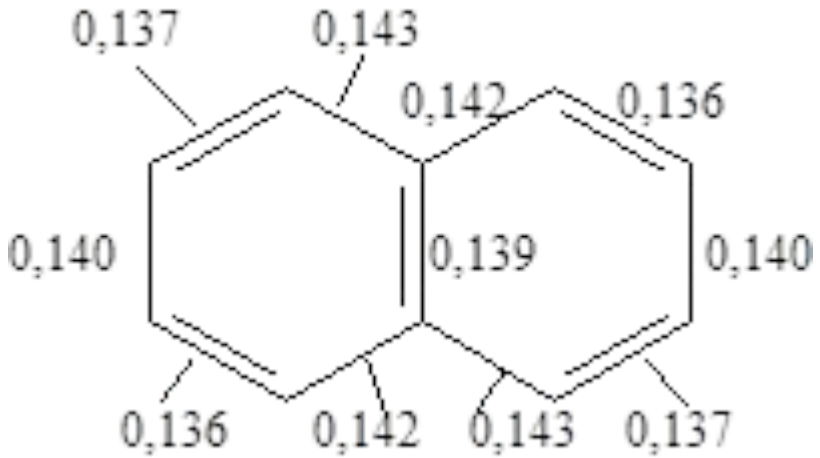
Варианты диенового синтеза:





Строение и свойства





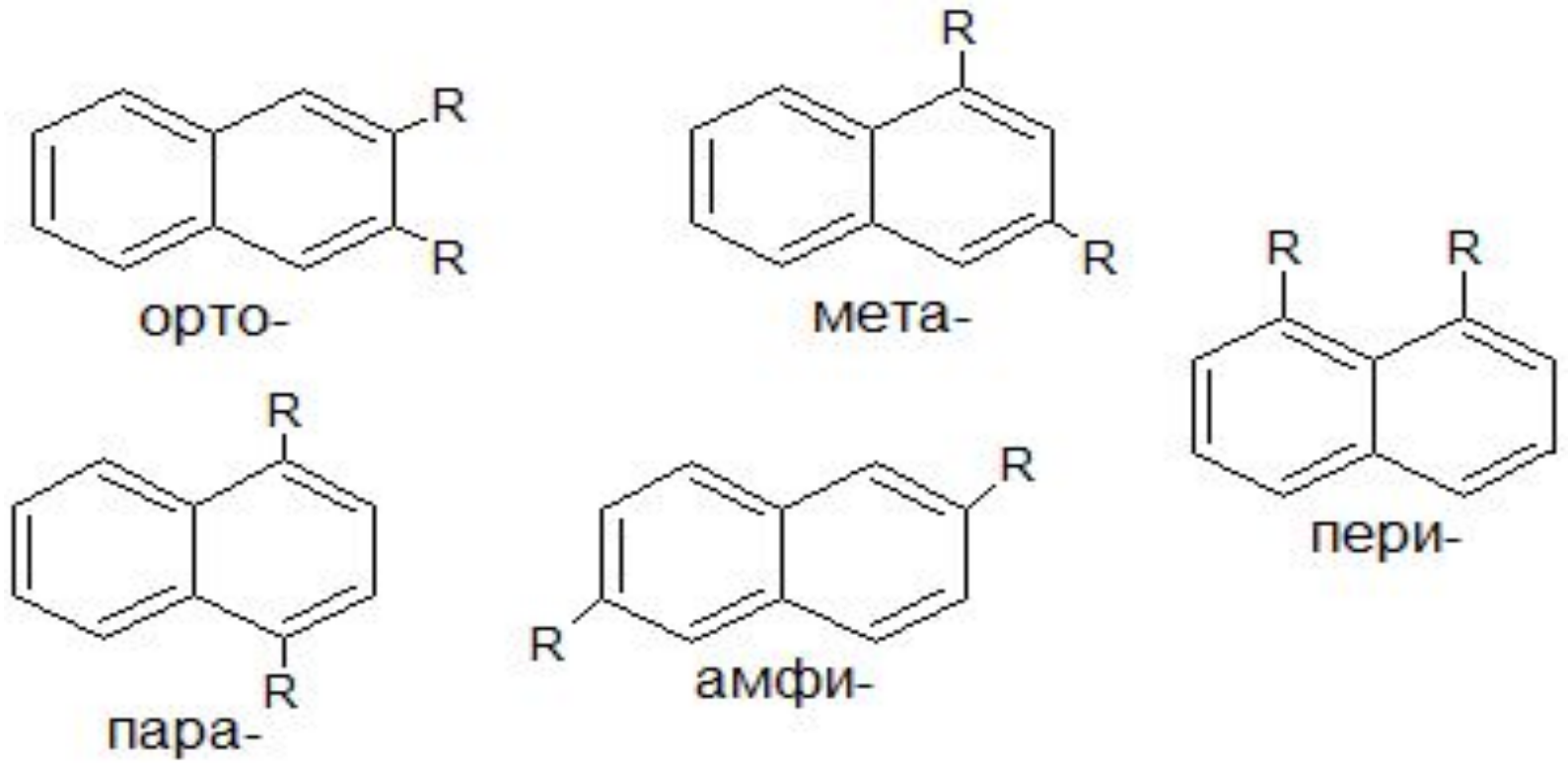
Распределение электронной плотности неравномерное, длины связей разные.

$E_{сопр}$ = 61 ккал/моль в бензоле — 72 ккал/моль

Изомерия

Для монозамещенных нафталинов возможны два изомера – α и β.

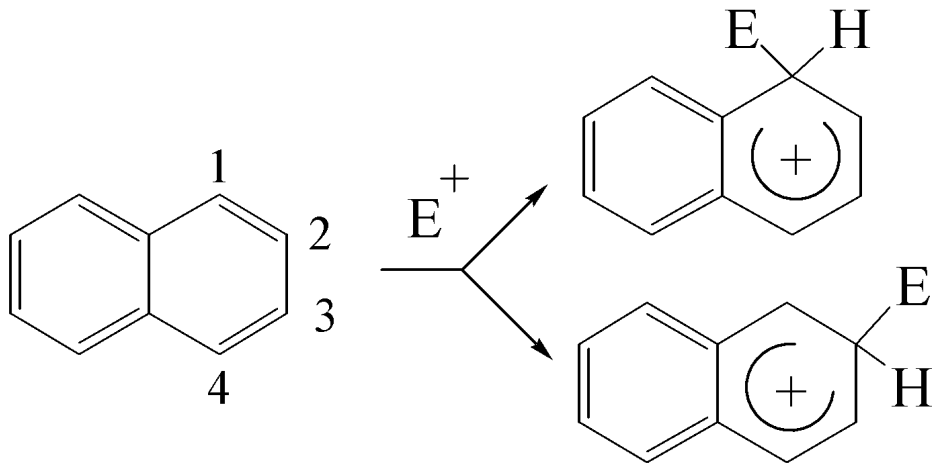
Для дизамещенных возможно уже 10 изомеров. По систематической номенклатуре положение заместителей обозначают цифрами. Для некоторых дизамещенных сохранились названия и по рациональной номенклатуре.



Химические свойства

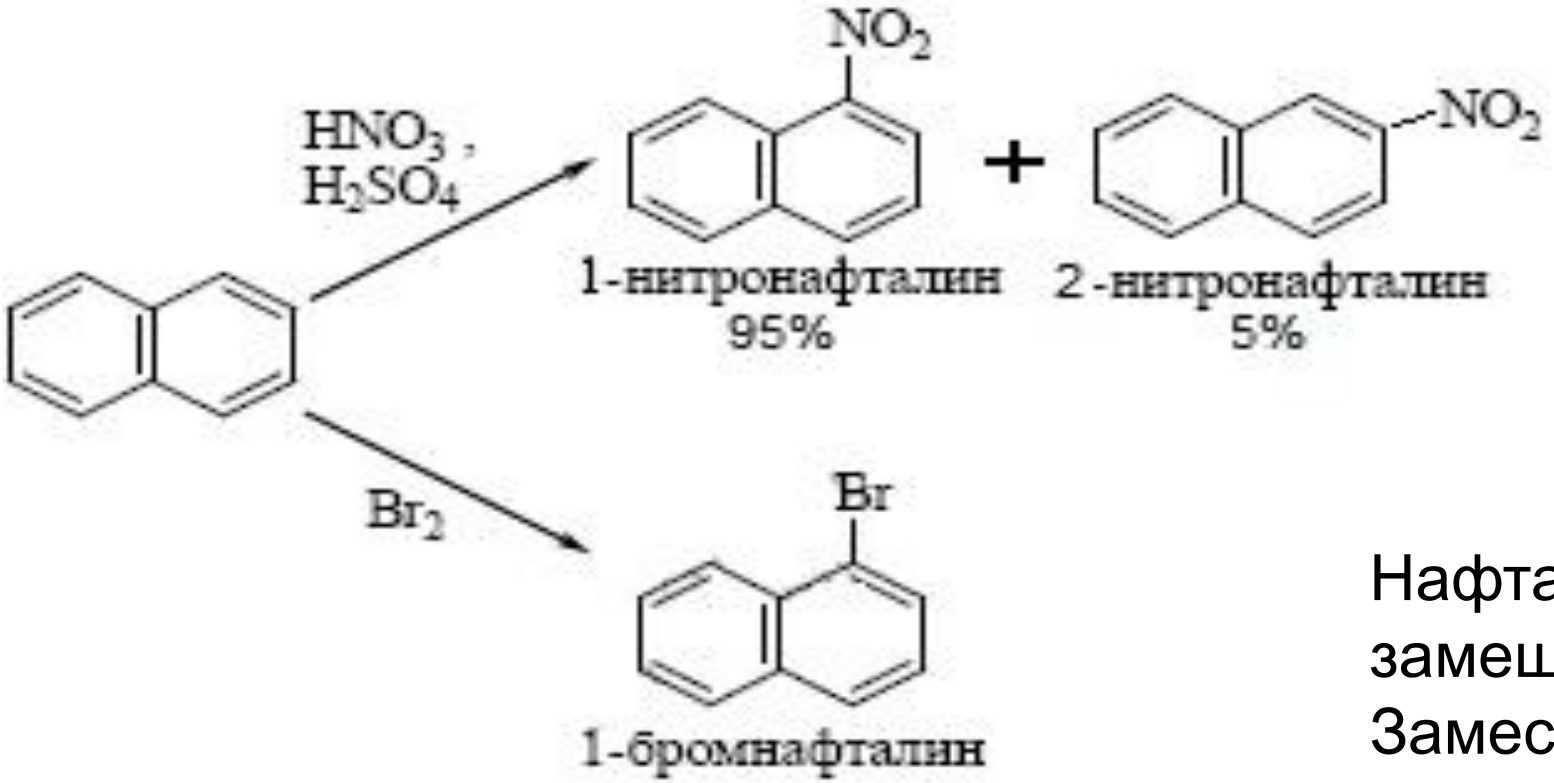
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

- 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

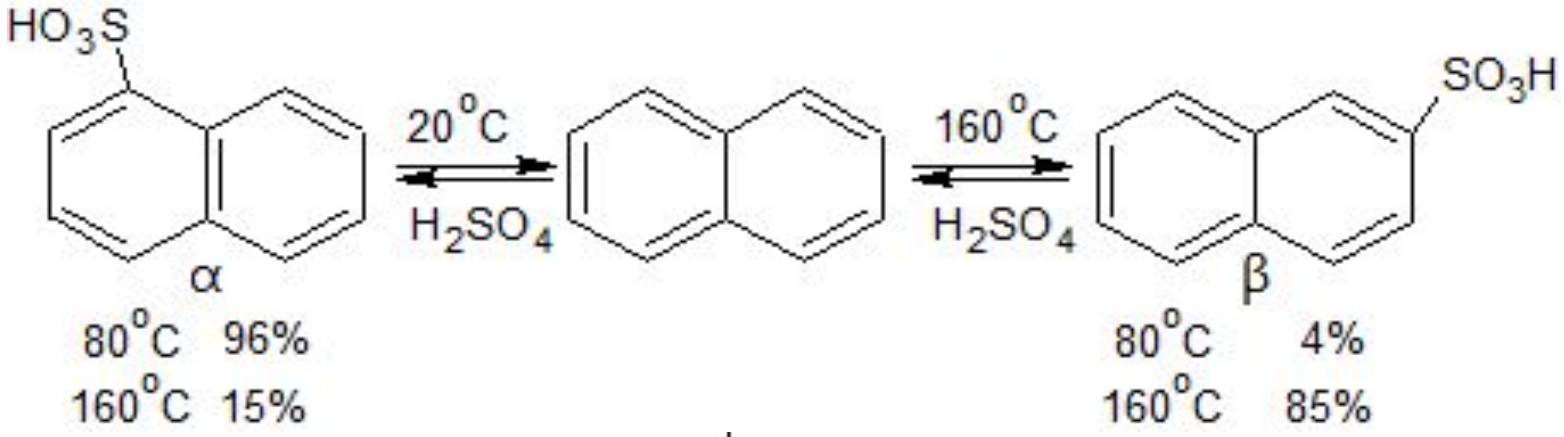
1. Галогенирование (без катализатора!) и нитрование:

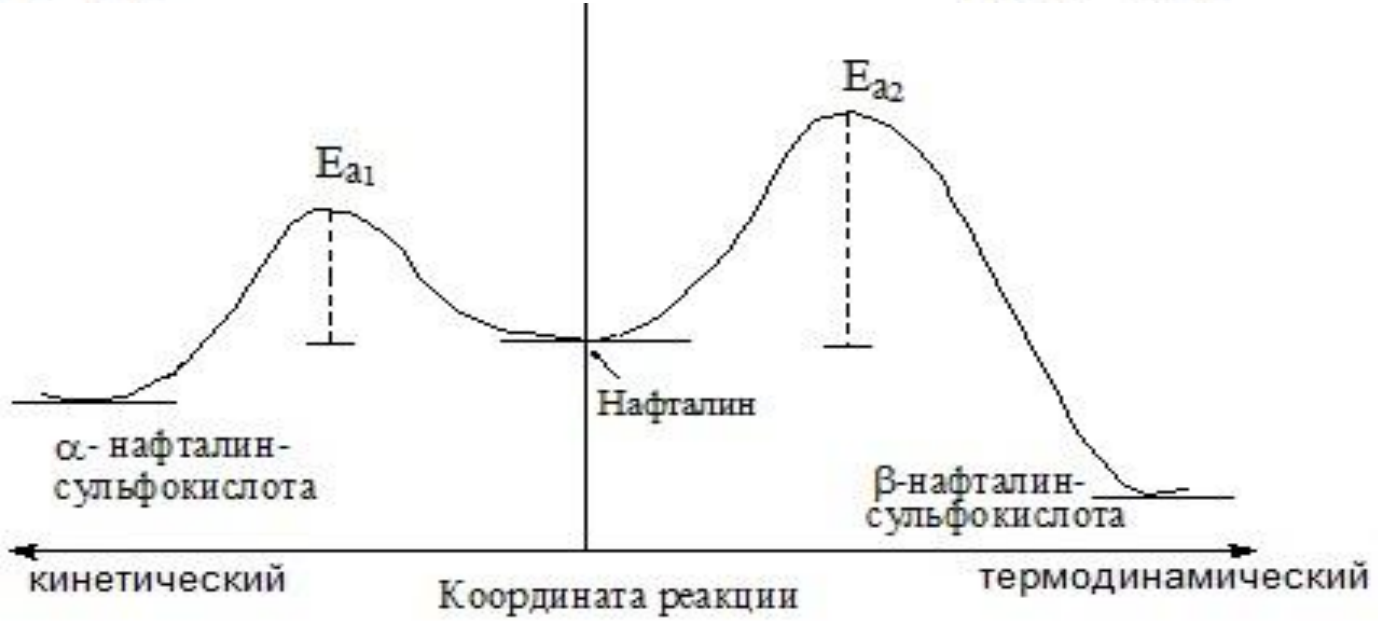


Нафталин вступает в реакции замещения легче бензола. Заместители почти всегда вступают в α - положение.

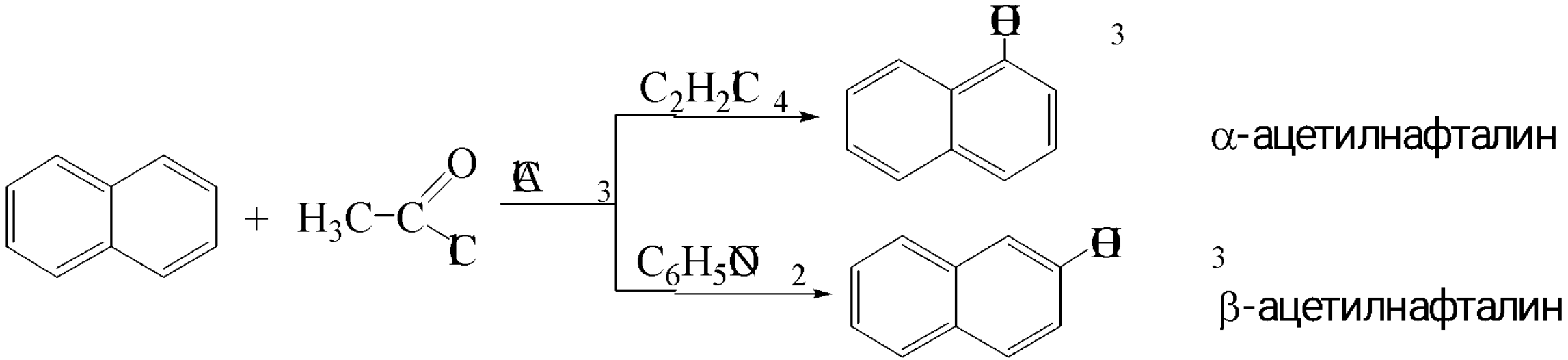
Химические свойства

2. Сульфирование на направление замещения оказывает влияние температура:





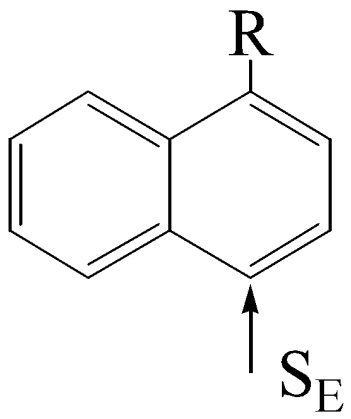
3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:
в зависимости от растворителя приводит к α- или β-изомеру



Ориентация электрофильного замещения в нафталине

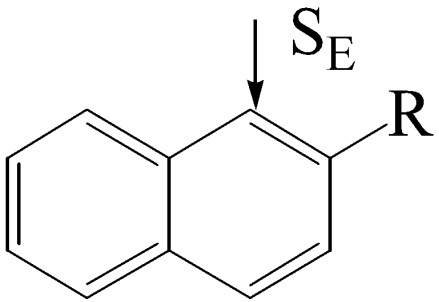
Как и в случае ряда бензола, заместители в нафталиновом кольце оказывают влияние на вступление электрофильной частицы.

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



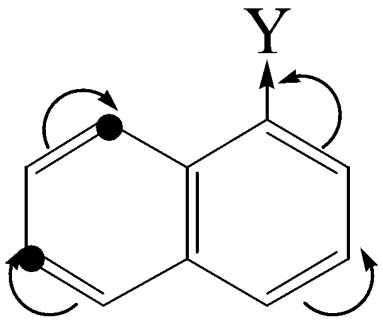
R = CH_3, OH и т.д.

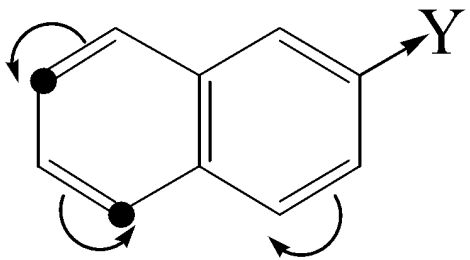
2. Если такой заместитель находится в β - положении, то ориентация происходит в орто - положение (α):



$R = CH_3$, OH и т.д.

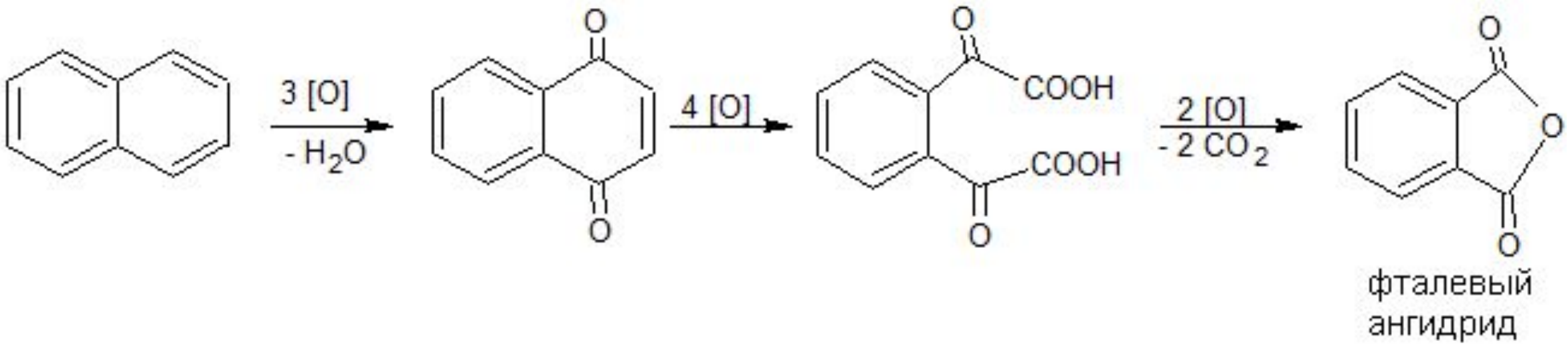
Если в одном из колец находится электроноакцепторный заместитель, то такое кольцо дезактивируется к электрофильному замещению и новая электрофильная частица вступает во второе кольцо:





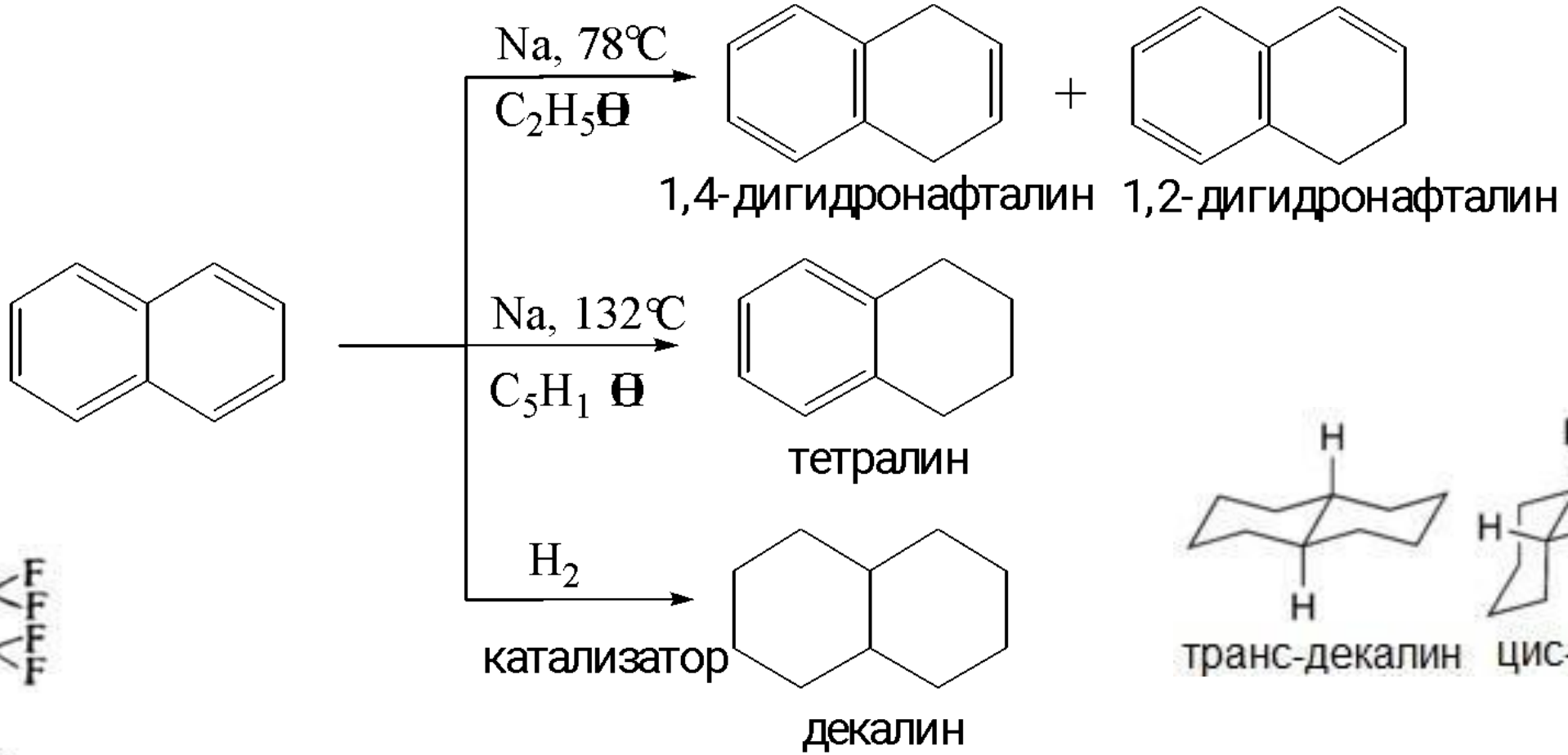
Химические свойства

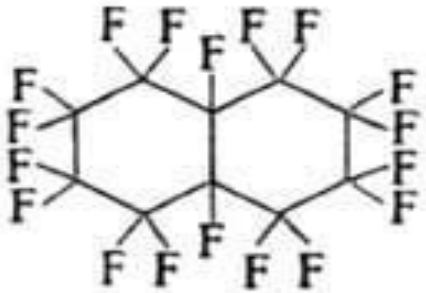
4. ***Окисление нафталина*** кислородом воздуха в присутствии V_2O_5 приводит к разрушению одного кольца:



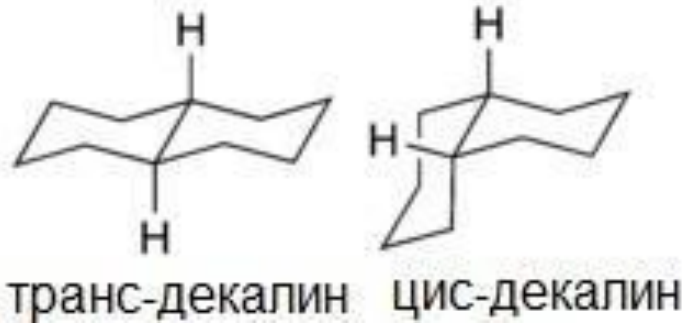
Химические свойства

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





перфтордекалин
искусственная кровь

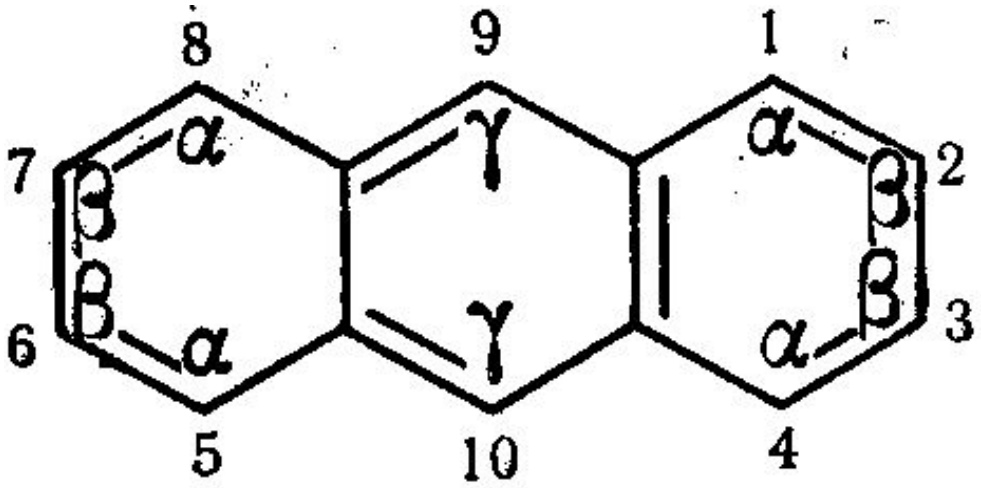


транс-декалин цис-декалин

Антрацен

$t_{пл}$=216°С, плоский. По своим свойствам относится к ароматическим соединениям.

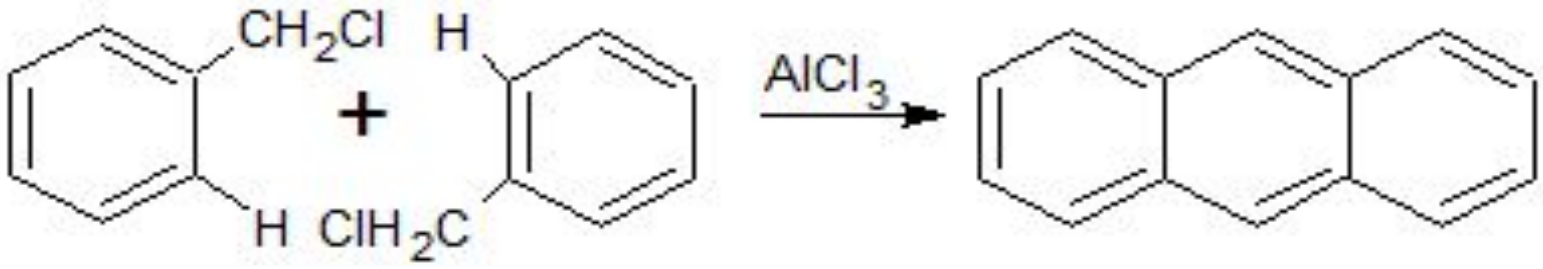
Для монозамещённых существует три изомера

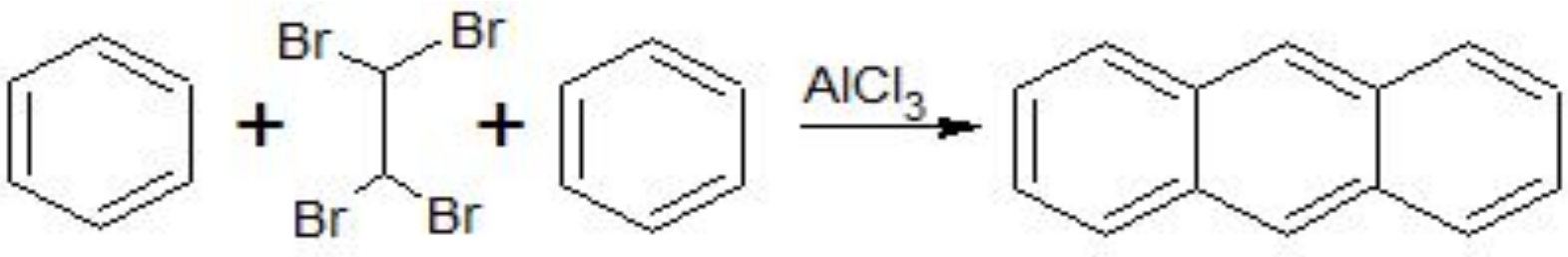


Способы получения

1. Из каменноугольной смолы

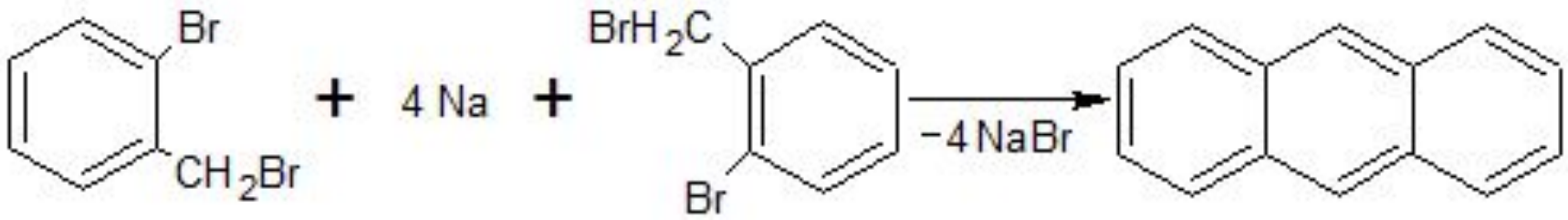
2. Реакция Фриделя-Крафтса:



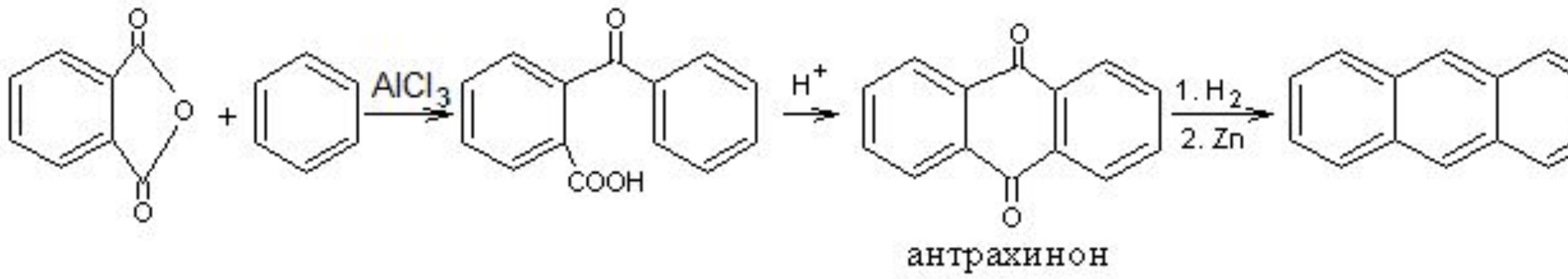


Способы получения

Реакцией Вюрца-Фиттига:



Через антрахинон:

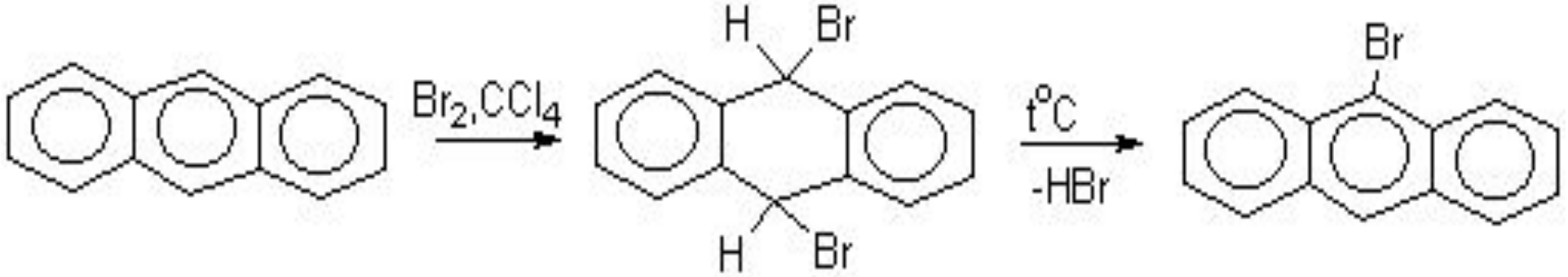


антрахинон

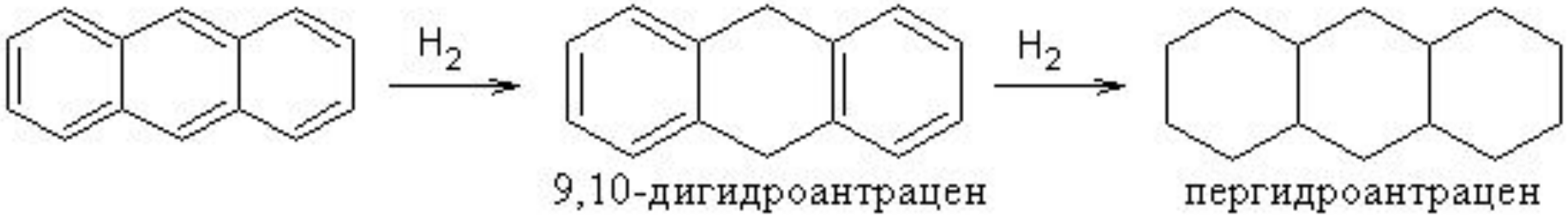
Химические свойства. Присоединение в 9 и 10 положения.

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

Галогенирование:

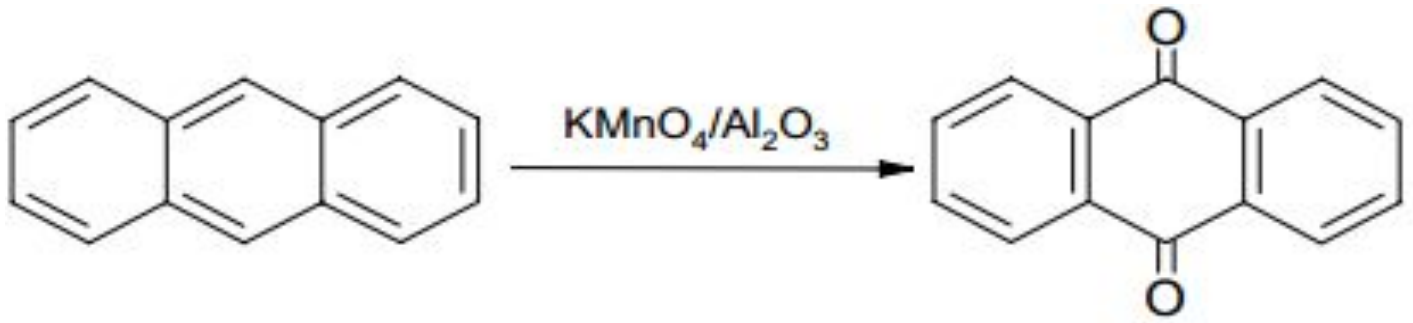


Гидрирование:

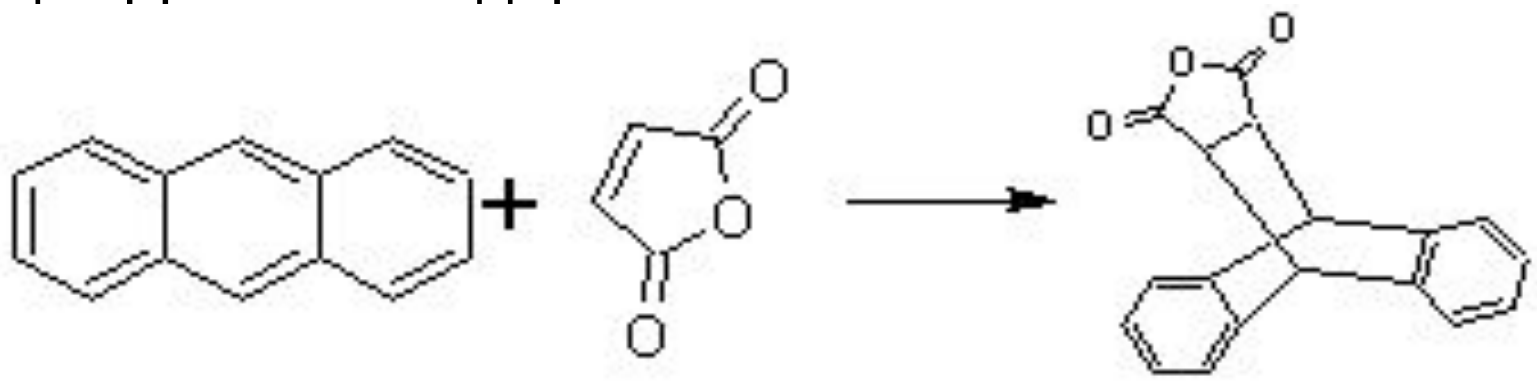


Химические свойства. Присоединение в 9 и 10 положения.

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

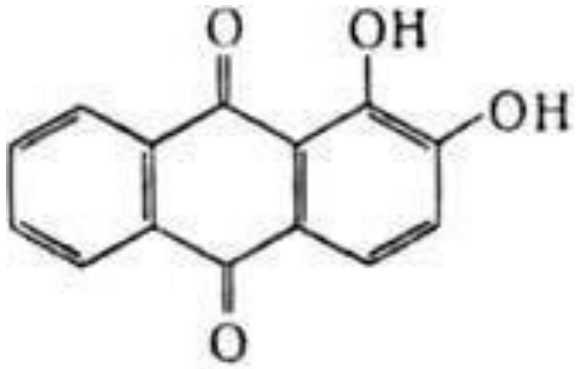


4. Реакция Дильса-Альдера:



Химические свойства

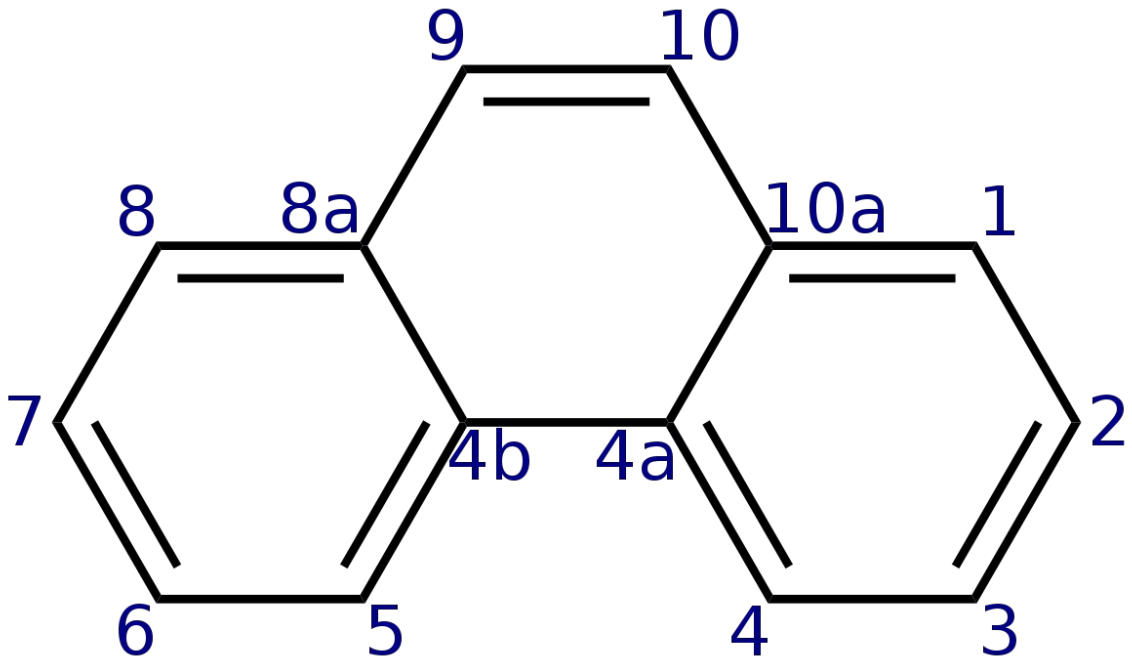
.Наиболее важным из производных антрацена являются антрахиноны, производные которого являются красителями



ализарин

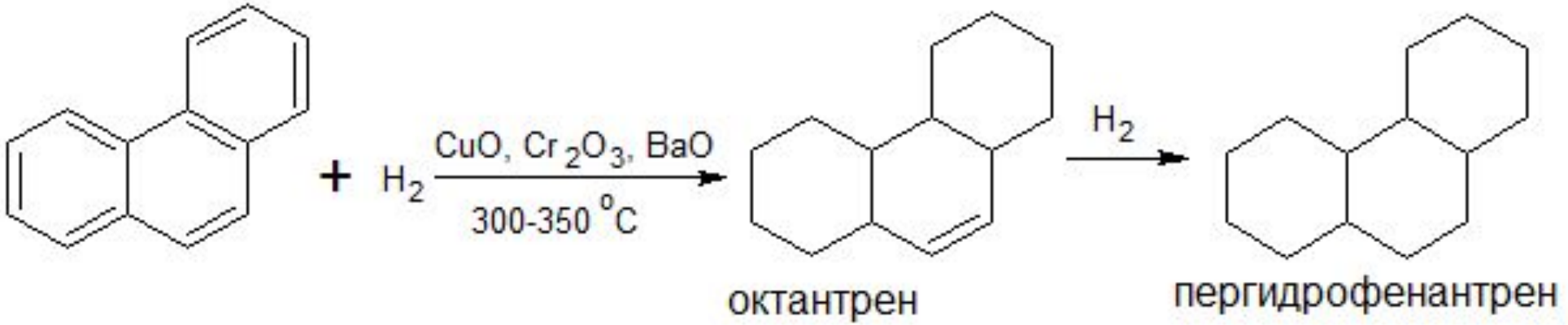
Фенантрен

$t_{пл}$=100°C



Химические свойства. Реакции по положению 9, 10

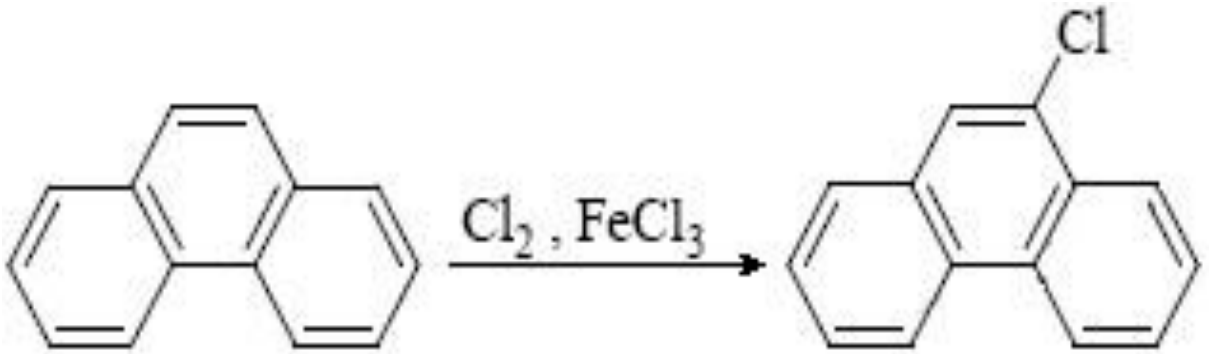
Фенантрен, так же, как и *антрацен*, легко присоединяет в положение 9,10.



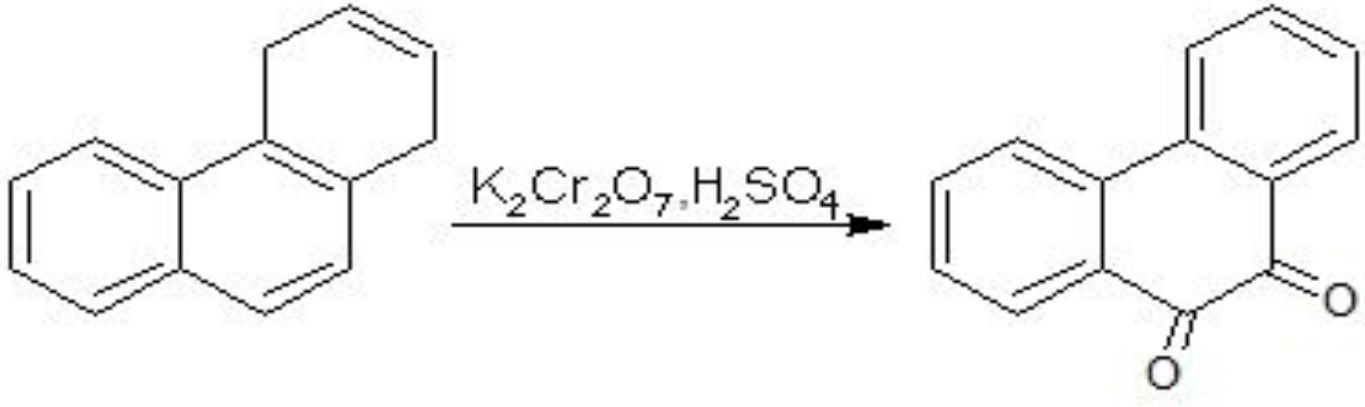
Химические свойства. Реакции по положению 9, 10.

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

Галогенирование:

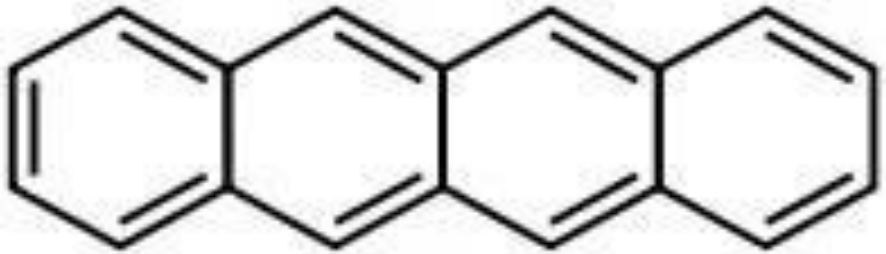


Окисление:

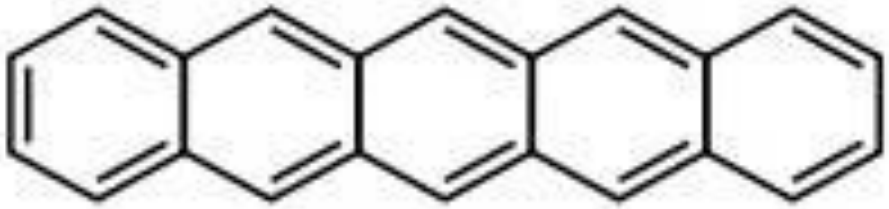


Полиядерные арены

Линейные:



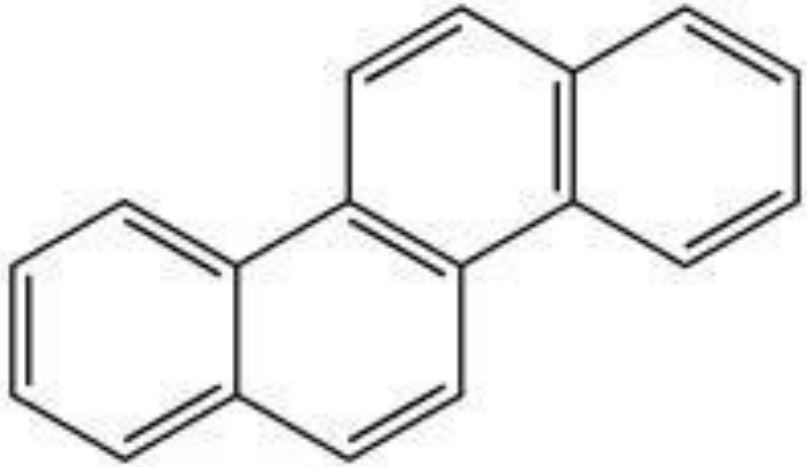
тетрацен (нафтацен) оранжевый



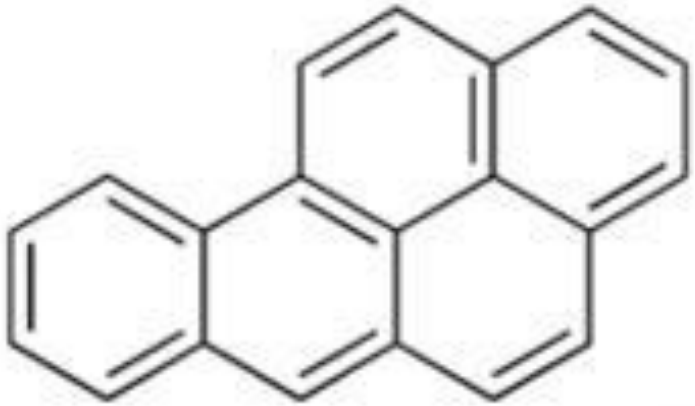
пентацен синий

Полиядерные арены

Ангулярные:



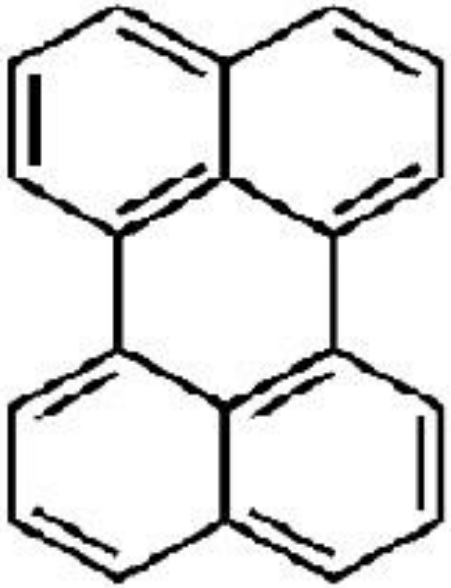
хризен



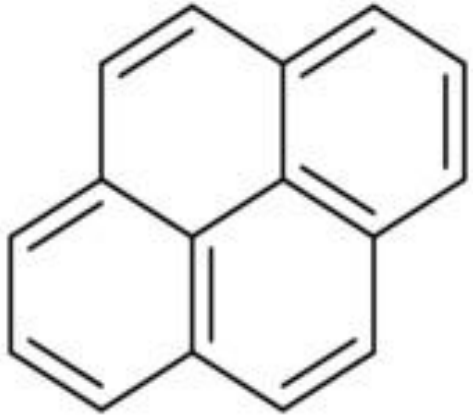
3,4-бензпирен (канцероген)

Полиядерные арены

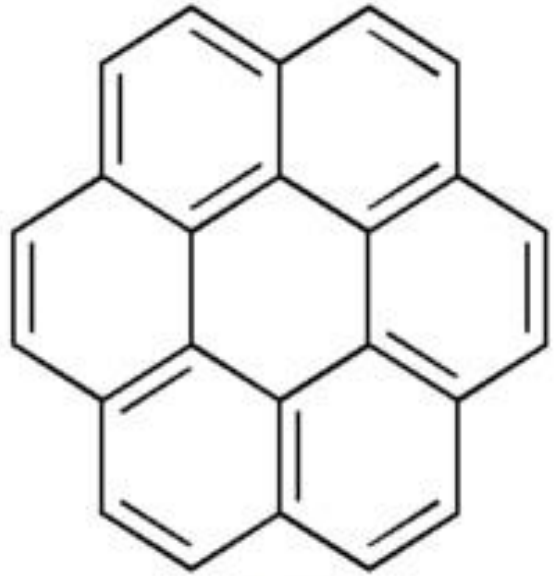
Полностью конденсированные:



перилен



пирен



коронен