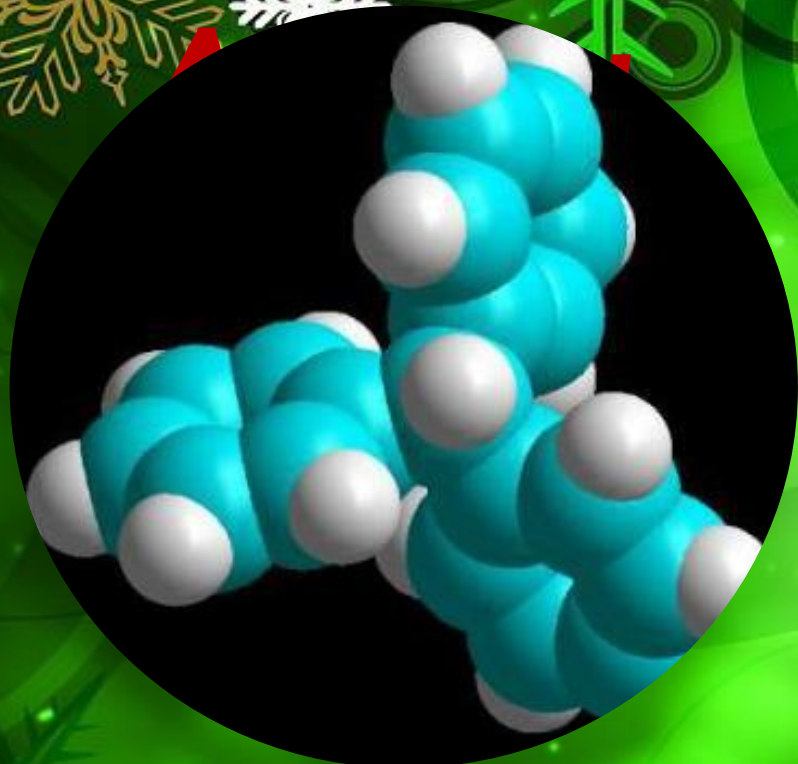


Многоядерные



Выполнила:
Баринова К.В.

Приняла: Слухай О.А.

Многоядерные Арены

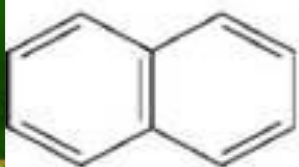
- Приматические углеводороды, содержащие два и более бензольных ядер, относятся к многоядерным аренам.
- В зависимости от того, каким образом связаны бензольные кольца, многоядерные арены делятся на две группы:
- арены с конденсированными (анелированными) бензольными циклами;
- арены с неконденсированными (изолированными) бензольными циклами.



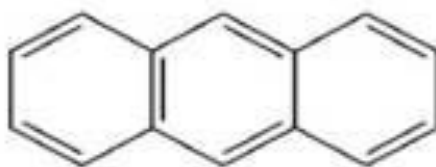
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

- Конденсированные многоядерные арены содержат в своем составе два или более бензольных ядер, имеющих общие атомы углерода.

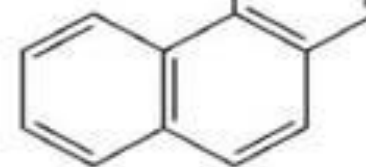
- наиболее важными представителями конденсированных аренов являются нафталин, антрацен и фенантрен.



нафталин



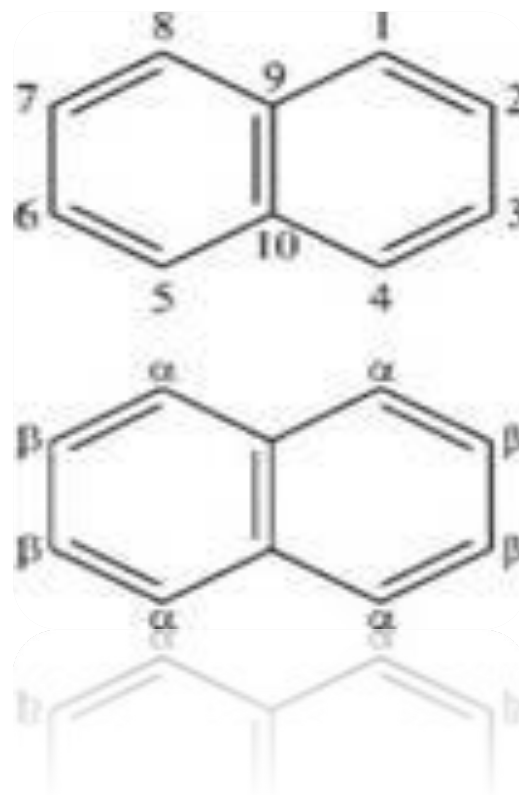
антрацен



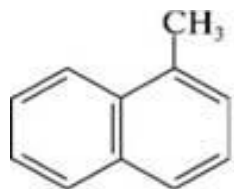
фенантрен

□ НАФТАЛИН

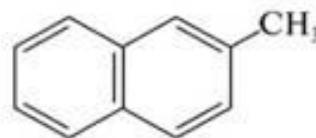
- Нафталин состоит из двух конденсированных бензольных колец. Два атома углерода (9 и 10) — общие для двух колец.
- Многоядерные арены в отличие от бензола атомы углерода в молекуле нафталина неравноценны. Положения 1, 4, 5, 8 равнозначны, их принято обозначать буквой «а» и называть а-положениями. Положения 2, 3, 6 и 7 также равнозначны, их обозначают буквой р и называют р-положениями.



- Для монозамещенного нафталина возможны два изомера (α- и β-), а при наличии двух одинаковых заместителей — 10 изомеров:

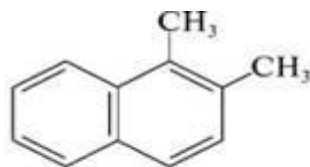


α-метилнафталин

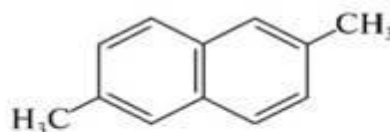


β-метилнафталин

- В номенклатуре дизамещенных нафталинов наряду с цифровым обозначением положений заместителей применяют также и приставки: орто-положение — 1,2; бета — 1,3; пара — 1,4 Например:

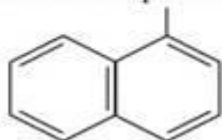


1,2-диметилнафталин,
орто-диметилнафталин

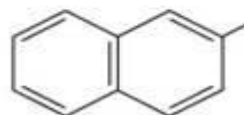


2,6-диметилнафталин,
альфа-диметилнафталин

Радикалы нафталина называют нафтилами:



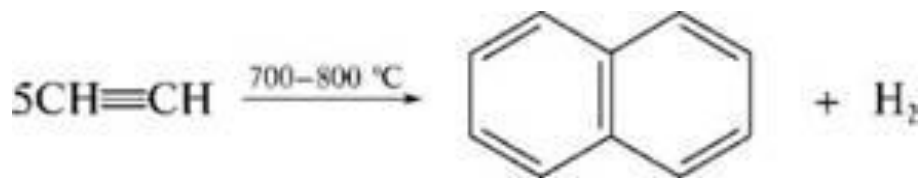
α-нафтил



β-нафтил

Получение Нафталина.

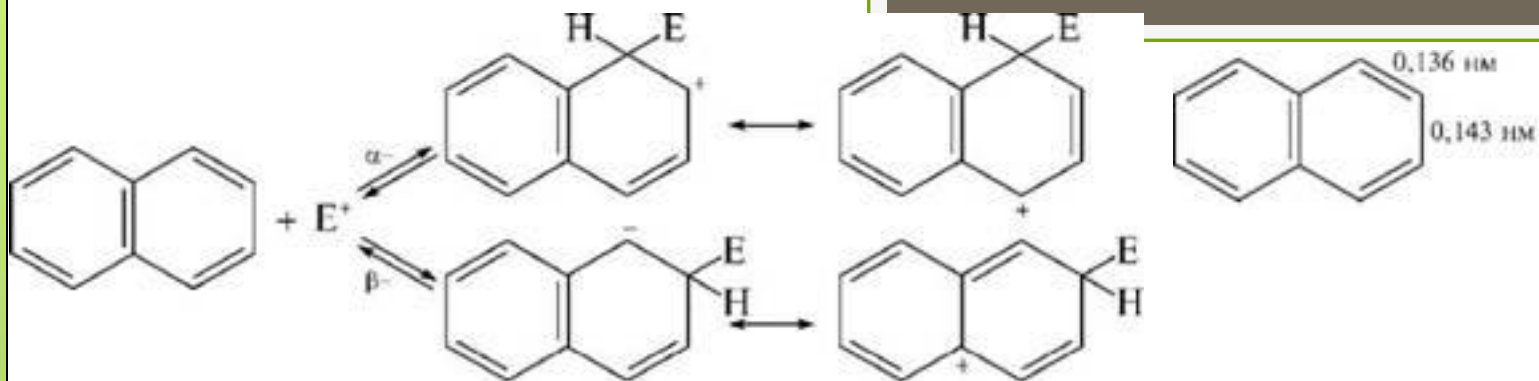
- 1. В промышленности нафталин главным образом получают из каменноугольной смолы, где его содержание составляет около 10%. Наряду с нафталином из каменноугольной смолы выделяют также некоторые его моно- и диметильные производные.
- 2. Получение нафталина из ацетилена. При пропускании ацетилена через нагретые до 700—800 °С трубки наряду с бензолом образуется также и нафталин.



□ нафталин — кристаллическое вещество с характерным запахом, сублимируется при 81 °С. Не растворяется в воде, растворяется в органических растворителях. Применяется в быту для борьбы с молью, в химии красителей, для получения лекарств, пластмасс, глифталевых смол.

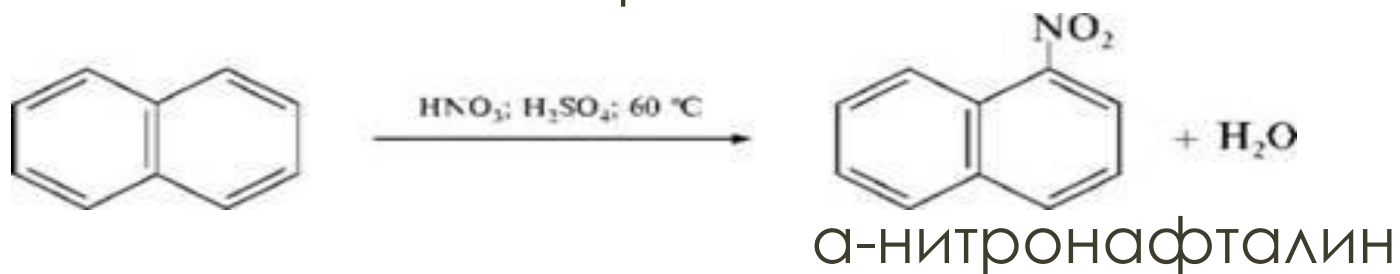
Химические свойства Нафталина.

- Нафталин, как и бензол, проявляет свойства ароматических соединений; для него характерны прежде всего реакции электрофильного замещения, но он также легко вступает в реакции присоединения и окисления.
- А. Реакции электрофильного замещения. В реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование) нафталин вступает значительно легче бензола. При этом образуются в основном продукты α -замещения. Это обусловлено тем, что в α -положении нафталинового ядра выше электронная плотность и при атаке в α -положение образуется более стабильный комплекс, чем в ρ -положении:

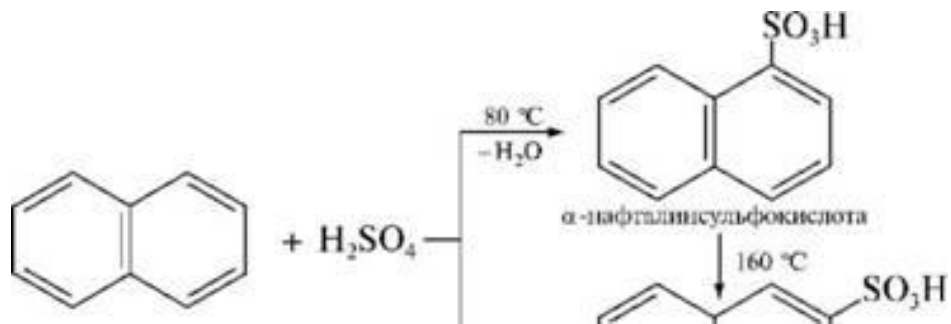


- Как видно, при атаке α -положения делокализация положительного заряда в σ -комплексе происходит с сохранением ароматичности одного из бензольных ядер в возможных резонансных структурах.
- В случае атаки электрофилом β -положения лишь в одном случае возможно сохранение ароматичности бензольного ядра. Следовательно, замещение по α -положению энергетически более выгодно.

- 1. Нитрование. Нафталин довольно легко нитруется нитрующей смесью с образованием в основном α -изомера:

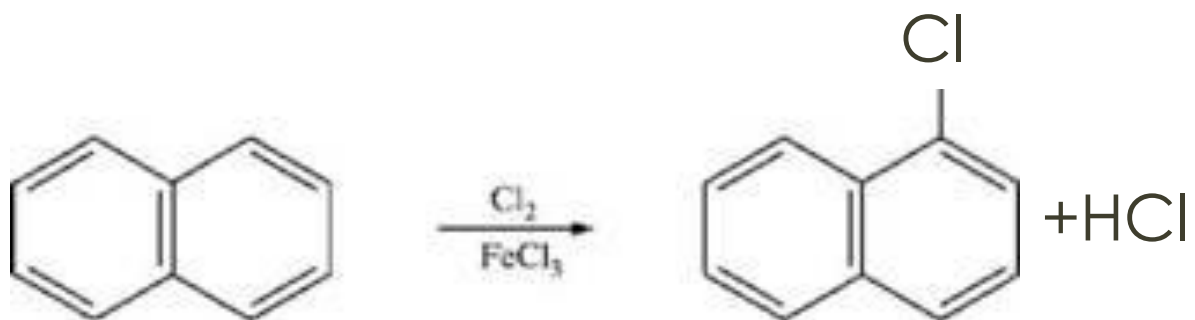


- 2. Сульфирование. Для сульфирования нафталина используют концентрированную H_2SO_4 , причем в зависимости от температуры, при которой проводится реакция, получают α - или β -продукты замещения. При температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ реакционной среды образуется α -нафталинсульфокислота, а при $160\text{ }^\circ\text{C}$ — β -нафталинсульфокислота:



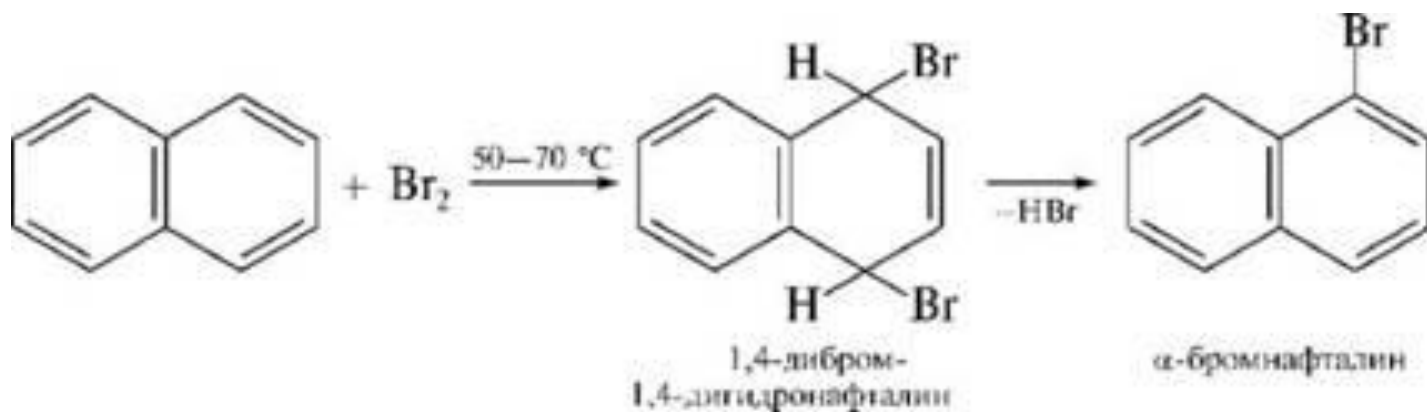
3. Галогенирование.

- При температуре 90—110 °С в присутствии катализатора FeCl_3 нафталин хлорируется с образованием преимущественно α -хлорнафталина. Реакция протекает по механизму:



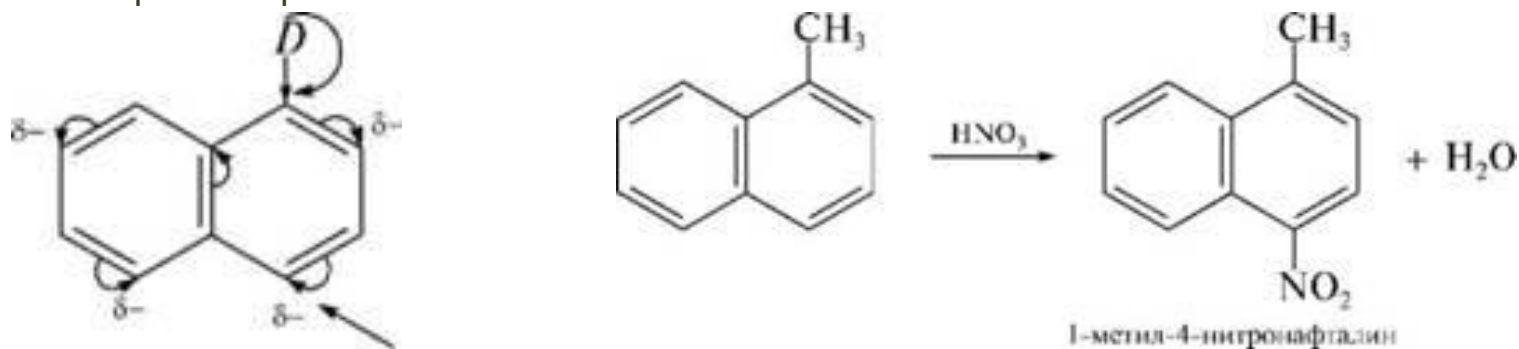
α -хлорнафталин

- Вначале протекает реакция присоединения галогена, а затем отщепления галогеноводорода. Например, при взаимодействии брома с нафталином бром присоединяется в положения 1 и 4, а затем продукт присоединения отщепляет молекулу бромоводорода, образуя α -бромнафталин:

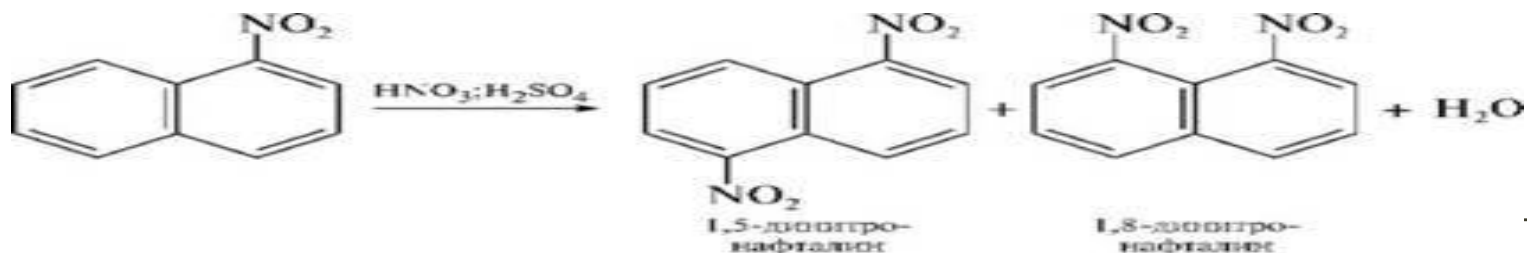


Правила ориентации в нафталиновом ядре имеют свои особенности.

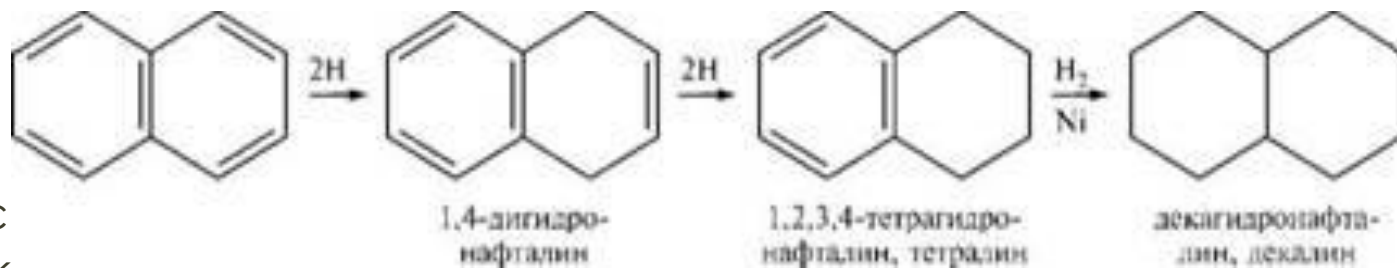
- Направление электрофильного замещения в монозамещенных производных нафталина определяется электронной природой уже имеющегося заместителя и большей реакционной способностью α -положения. При наличии в нафталиновом ядре электронодонорного заместителя электронная плотность повышается прежде всего в том кольце, с которым связан заместитель, и поэтому реакция электрофильного замещения происходит именно по этому кольцу. Замещение прежде всего идет по положению 4 (α -положение). Например, нитрование 1-метилнафталина приводит к образованию 1-метил-4-нитронафталина:



- Так как α -положения более реакционноспособны, то замещение происходит преимущественно в положениях 5 и 8. Например, нитрование 1-нитронафталина нитрующей смесью приводит к образованию смеси изомеров:



Затем образуется 1,2,3,4-тетрагидронафталин, который при 200 °С гидрируется с образованием декагидронафталина — декалина:

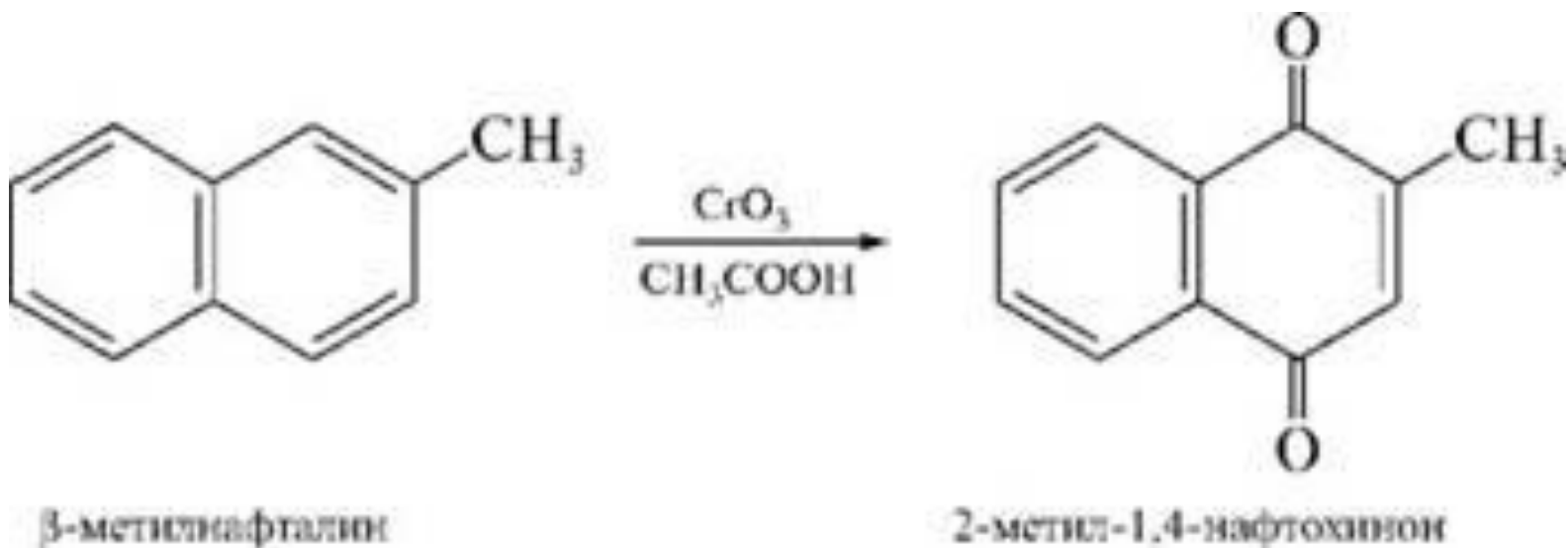


хетратин ис

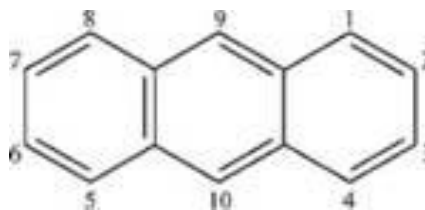
и смол. Декалин используется как растворитель для ликов, является заменителем скипидара.

- Реакции окисления. В отличие от бензольного нафталиновое ядро легко окисляется, и при окислении гомологов нафталина окисляется прежде всего само ядро.

Например:

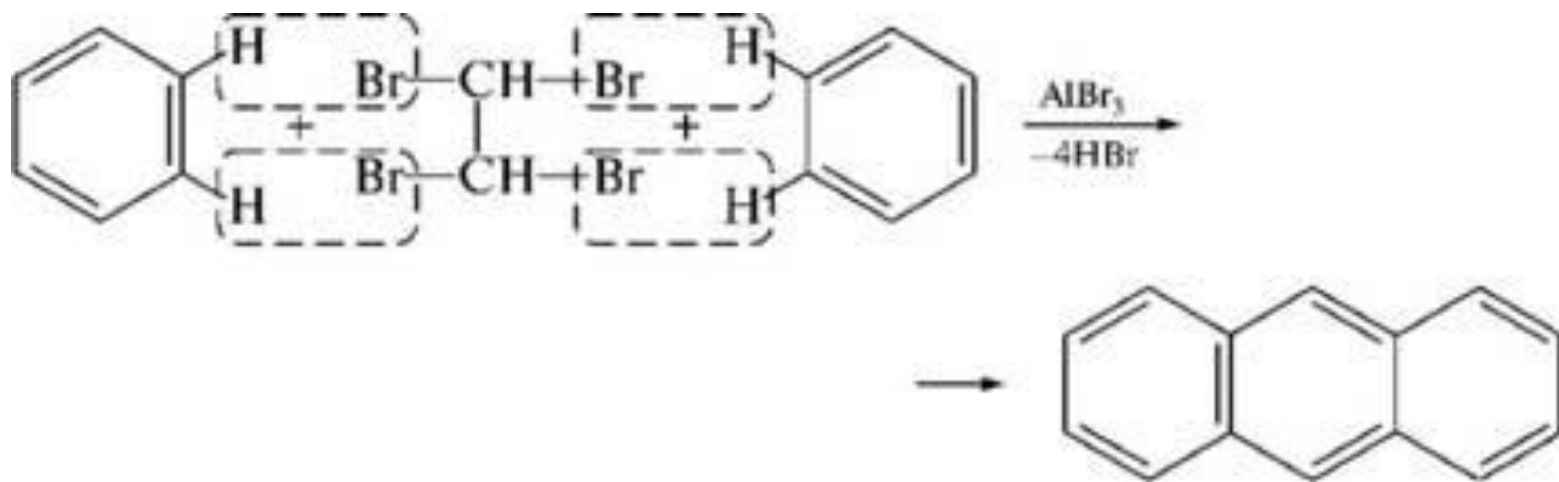


Антрацен



- это многоядерное соединение, состоящее из трех линейно конденсированных бензольных колец.
- В молекуле антрацена нумеруются лишь атомы углерода, несущие водород. Положения 1, 4, 5, 8 называют а-положениями; 2, 3, 6, 7 — р-положениями; 9, 10 — у-положениями или 1- (мезо — средний) положениями.
- При одном заместителе в ядре возможно три изомера — а, р, у.

- Способы получения. Антрацен находится в каменноугольном дегте, а именно в антраценовом масле, в количестве 0,5%, откуда его и добывают промышленным способом.
- В лаборатории можно получить антрацен по реакции Фриделя—Крафтса из бензола и 1,1,2,2-тетрабромэтана в присутствии $AlBr_3$

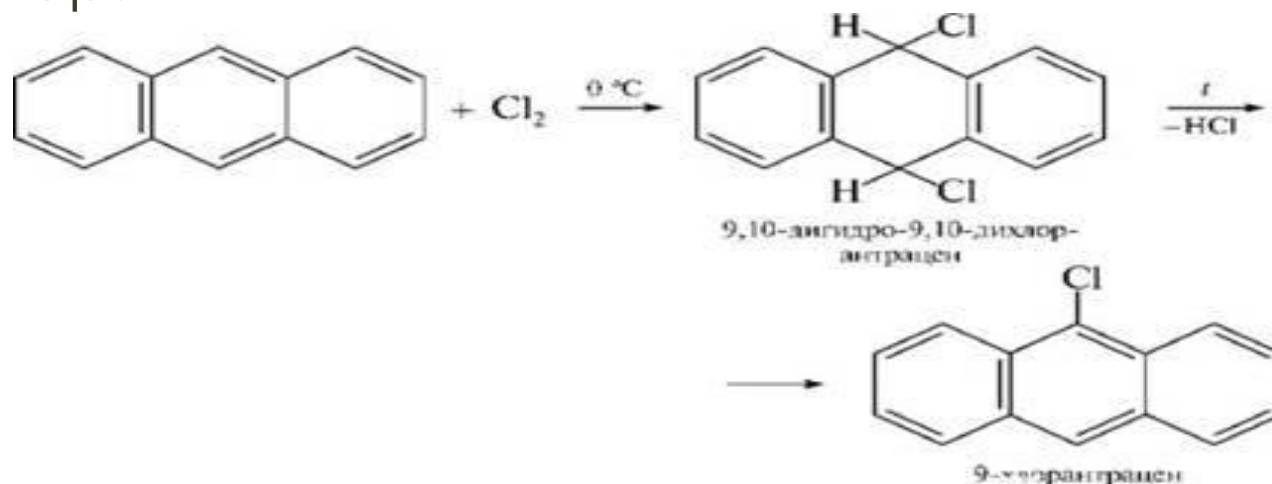


- Физические свойства. Антрацен — это бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 217 °С, перегоняющееся с водяным паром, растворимо в бензоле, эфире, нерастворимо в воде. Растворы обладают голубой флуоресценцией.
- Химические свойства. Антрацен обладает меньшей ароматичностью, чем бензол и нафталин. Он в большей мере «ненасыщенное» соединение, и для него более характерны реакции присоединения, чем электрофильного замещения. Наиболее реакционноспособными в молекуле антрацена являются мезо-положения (положения 9 и 10).

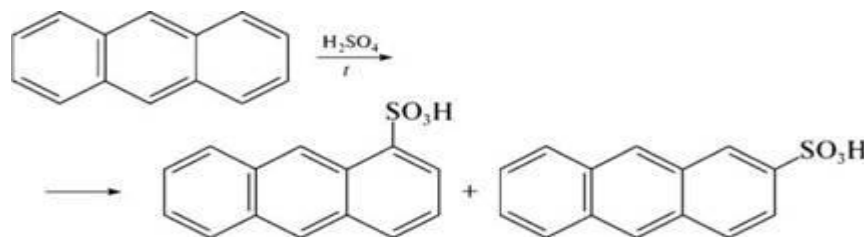
1. Реакция восстановления. Антрацен легко присоединяет водород с образованием 9,10-дигидроантрацена. Дальнейшее его гидрирование приводит к пергидроантрацену.



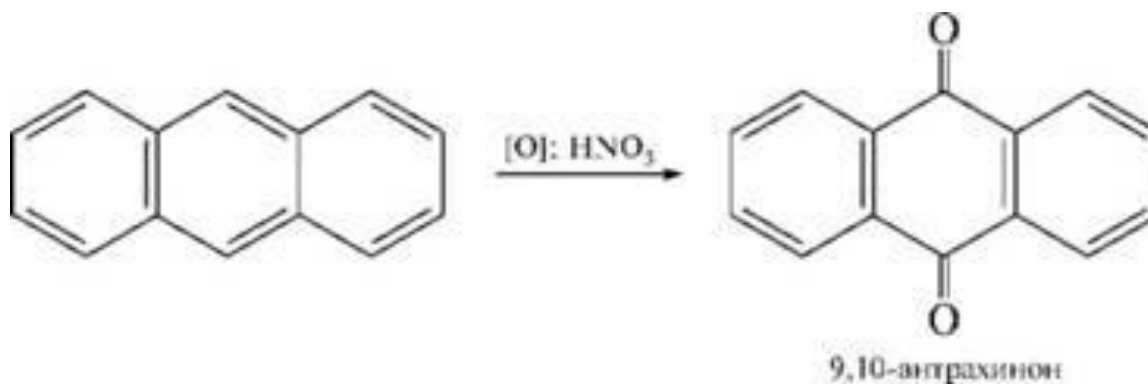
- 2. Галогенирование антрацена происходит по механизму присоединения-отщепления. Например:



- Нитрование антрацена азотной кислотой в среде уксусной кислоты при комнатной температуре ведет к образованию 9-нитро-антрацена. В результате сульфирования антрацена серной кислотой при нагревании образуются α - и ρ -изомеры, которые являются более устойчивыми, чем γ -изомер.



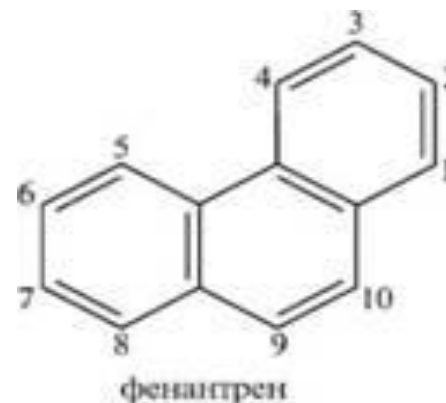
- 3. реакция окисления. Антрацен очень легко окисляется концентрированной азотной кислотой или хромовой смесью до антрахинона.



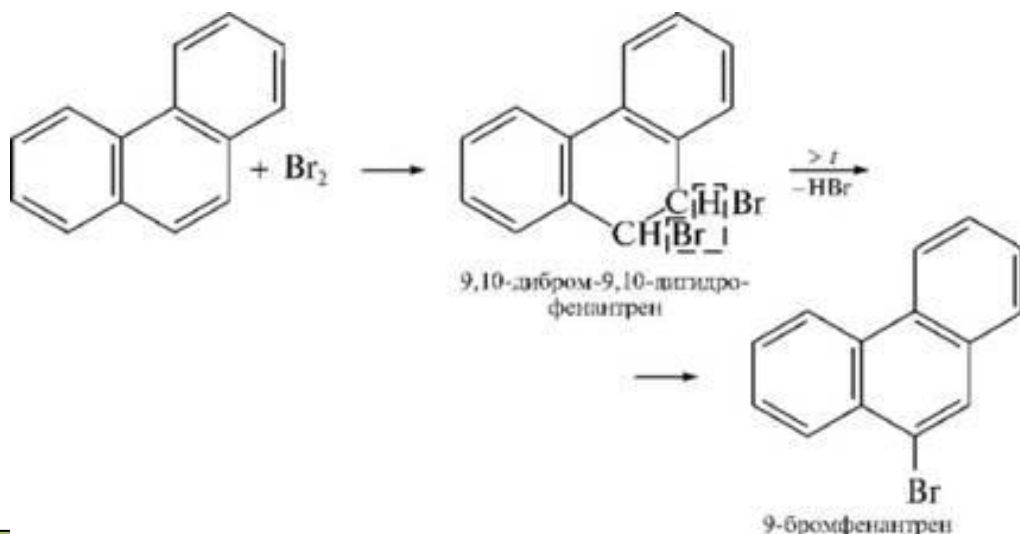
- Антрахинон — это желтое кристаллическое вещество, обладающее свойствами хинонов.

ФЕНАНТРЕН

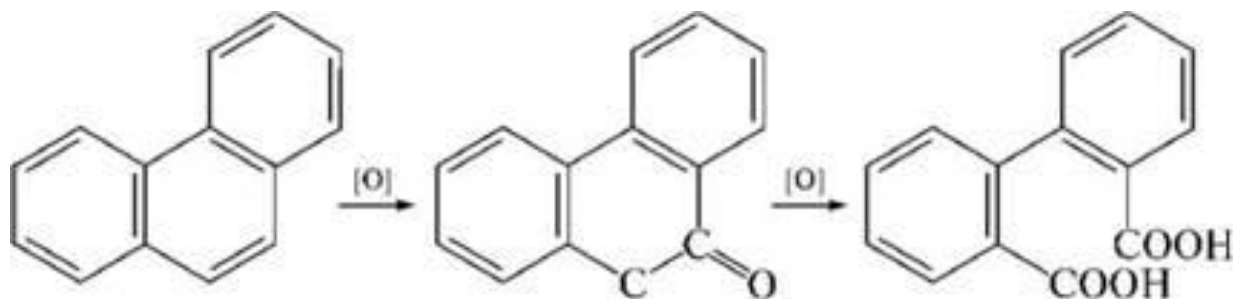
- Структурным изомером антрацена является фенантрен.
- В антраcene три бензольных кольца соединены линейно, тогда как в фенантрене они соединяются угловарно, то есть под углом.



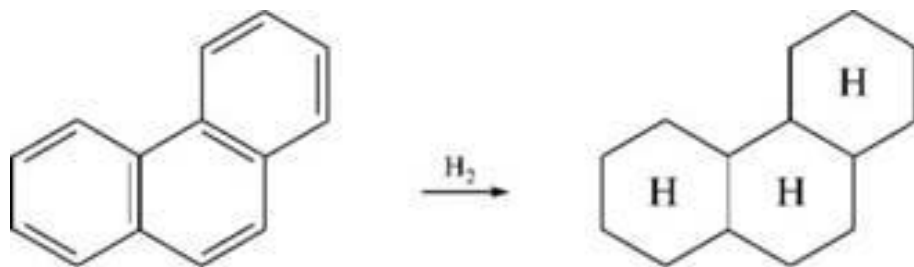
- Физические свойства фенантрена. Фенантрен — это твердое кристаллическое вещество $t_{\text{кип}} = 340,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворяется в эфире, бензоле, трудно — в спирте. Растворы имеют голубую флуоресценцию.
- Химические свойства. Фенантрен, как и антрацен, обладает более слабым ароматическим характером, чем нафталин, и тем более, чем бензол. Электронная плотность в его молекуле распределяется неравномерно, ароматичность среднего бензольного кольца здесь настолько нарушена, что связь между 9 и 10 атомами углерода приобретает характер двойной связи. Реакции замещения протекают по механизму присоединения-отщепления.
- Как, вначале присоединяется бром в положениях 9 и 10 с последующим отщеплением HBr и образованием 9-бромфенантрена:



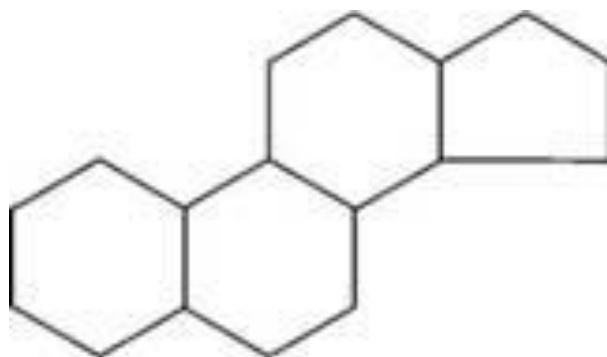
- При окислении фенантрена образуется фенантренхинон. При дальнейшем окислении идет разрыв связи C9—C10, и образуется дифеновая кислота:



- При восстановлении фенантрена образуется продукт, который носит название пергидрофенантрен.



- Конденсированная система пергидрофенантрена и циклопентана называется циклопентанпергидрофенантреном, или стераном.



- стеран, циклопентанпергидрофенантрен
Данная структура лежит в основе стероидов.

The
END

