

## Лекция №9

### «Конденсированные системы гетероциклов»

#### Ароматические соединения с конденсированными ядрами

Два ароматических кольца, имеющих два общих углеродных атома называются конденсированными. Простейший представитель ароматических соединений с двумя конденсированными ядрами - нафталин.

Существуют ароматические соединения с тремя конденсированными ядрами - антрацен, фенантрен. Рассмотрим химию простейшего и наиболее важного из конденсированных ароматических углеводородов - химию нафталина.

**Нафталин** - белое кристаллическое вещество с  $T_{пл.}$   $80^{\circ}C$ ,  $T_{кип.}$   $218^{\circ}C$ , легко возгоняется, обладает характерным запахом.

Положения углеродных атомов в нафталиновой системе обозначаются следующим образом:

#### Изомерия, номенклатура

Для монозамещенного нафталина возможны два изомера.

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

#### Структура нафталина

Еще в 1868 г. были получены данные, согласно которым нафталин содержит два эквивалентных сконденсированных бензольных кольца, лежащих в одной плоскости.

Строение нафталина было доказано по схеме:

Таким образом, было установлено, что оба кольца являются бензольными. Согласно экспериментальным данным нафталин по своим свойствам относится к ароматическим соединениям. С теоретической точки зрения нафталин имеет структуру, необходимую для того, чтобы быть ароматическим соединением: он содержит плоские шестичленные кольца и рассмотрение атомных орбиталей показывает, что его структура допускает образование  $p$ -облаков, содержащих 6 электронов - ароматический секстет. Десять атомов углерода расположены по углам двух сочлененных шестиугольников. Каждый атом углерода связан с тремя другими атомами сигма-связями. Поскольку они образуются при перекрывании тригональных  $sp_2$ -орбиталей, то все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Выше и ниже этой плоскости находится облако, образующееся в результате перекрывания  $p$ -орбиталей, имеющее форму восьмерки. Рентгеноструктурный анализ показал, что в нафталине длина C-C связей различна. Энергия сопряжения 61 ккал/моль.

### Способы получения

Промышленным источником получения нафталина является каменноугольная смола и продукты пиролиза нефти (фр. 180-230<sup>0</sup>)

Синтетически нафталин может быть получен:

- а) при пропускании паров бензола и ацетилен над нагретым углем при 400<sup>0</sup>С
- б) дегидрогенизацией гомологов бензола, содержащих в боковой цепи не менее 4-х атомов углерода
- в) из стирилуксусной кислоты
- г) различные варианты диенового синтеза

### Химические свойства

Нафталин является ароматическим соединением, по своим свойствам во многом напоминает бензол. Нафталин устойчив к реакциям присоединениям, характерным для ненасыщенных соединений. Однако эта устойчивость проявляется в меньшей степени, чем для бензола. Нафталин менее ароматичен и более неопределен, чем бензол.

Для нафталина типичны реакции электрофильного замещения. Электронное облако является источником электронов, доступных для электрофильного реагента, который присоединяется к кольцу с образованием промежуточного карбониевого иона, при отщеплении от которого протона восстанавливается ароматическая система.

Следует отметить, что связи 1,2 более похожи на двойные, чем 2,3. Связи 1,2 и 3,4 в нафталине в некоторой степени аналогичны сопряженной системе в 1,3-бутадиене. Это находит отражение как в определенной активности -положений к электрофильным реагентам, так и в реакциях присоединения, характерных для диеновых углеводородов. При вступлении электрофильного реагента в -положение возникающий промежуточный - комплекс более энергетически выгоден в сравнении с -комплексом, образующимся при атаке -положения.

Нафталин вступает в реакции замещения легче бензола. При этом заместители почти всегда вступают в -положение.

При нитровании нафталина азотной кислотой в смеси с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 50-600 образуется почти исключительно альфа-нитронафталин.

Хлорирование и бромирование нафталина протекает очень легко и не требует катализатора

Наиболее важной реакцией является сульфирование, на направление замещения оказывает влияние температура.

Эта реакция не является изомеризацией, а протекает через стадию десульфирования.

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу в зависимости от растворителя приводит к или изомеру.

Реакции присоединения к нафталину протекают легче, чем в случае бензола. Восстановление нафталина осуществляется обычными восстановителями. Каталитическое гидрирование приводит к образованию смеси тетралина и декалина.

Окисление нафталина кислородом воздуха в присутствии  $V_2O_5$  приводит к разрушению одного кольца.

Осторожное окисление нафталина и его гомологов приводит к потере ароматичности с образованием хинонов (в отличие от гомологов бензола)

Ориентация SE в нафталине

Как и в случае ряда бензола, заместители в нафталиновом кольце оказывают влияние на вступление электрофильной частицы. Кроме того оказывает влияние и различная реакционная способность и положений нафталинового кольца.

Электроннодонорный заместитель в -положении ориентирует новый заместитель в то же кольцо в положение 4.

Если такой заместитель находится в -положении, то ориентация в орто- положение. Если в одном из колец находится электроноакцепторный заместитель, то такое кольцо дезактивируется к электрофильному замещению и новая электрофильная частица вступает во второе кольцо.

### Нафтолы

При сплавлении соответствующих сульфокислот со щелочью образуются нафтолы. Нафтолы можно получать из нафтиламинов прямым гидролизом (в отличие от ряда бензола)

-Нафтиламин получают из -нафтола по реакции Бухерера

-Нафтиламин получают восстановлением -нитронафталина

### Антрацен и фенантрен

Источником получения антрацена является каменноугольная смола

По своим свойствам относятся к ароматическим соединениям. Молекулы плоские. Характерна еще большая неопределенность, чем для нафталина. Наиболее активными являются положения 9, 10. Легко присоединяют  $H_2$ ,  $BF_3$ , малеиновый ангидрид по этим положениям. Антрацен и фенантрен еще менее устойчивы к реакциям окисления и восстановления, чем нафталин. Окисляются до 9,10-хинонов, восстанавливаются до 9,10-дигидропроизводных.

Оба соединения легко вступают в реакции электрофильного замещения, чаще с образованием смеси изомеров или полизамещенных. Производные, за немногим

исключением, получают иным путем. Бромирование проходит в положение 9 (обычно реакция сопровождается присоединением). Антрацен используется для синтеза антрахинона.

Наиболее важным из производных антрацена являются антрахиноны, являющиеся красителями. Сам антрахинон может быть получен при окислении антрацена или циклизацией

Фенантрен, так же как и антрацен легко присоединяет в положение 9, 10  $H_2$ ,  $BF_2$ . Эти же положения более активны для электрофильной атаки и легче подвергаются воздействию кислорода.

Аналогично протекают реакции для фенантрена. Реакция электрофильного замещения протекает в положение 9, 10 по обычному двухстадийному механизму. Но как правило реакция присоединения

Стабильность карбониевого иона возможна как за счет отщепления протона, так и за счет присоединения частицы.

Сам фенантрен применения не нашел. Однако производные его содержащие полностью или частично гидрированный скелет фенантрена широко распространены в животном и растительном мире (стероиды, алкалоиды, гормоны).

По мере увеличения числа циклов уменьшается устойчивость к реакциям присоединения, снижается ароматичность.

Многоядерные привлекают внимание тем, что могут стать сырьем для анилино-красочной промышленности и др. С другой стороны некоторые из них обладают канцерогенным действием и усиленно изучаются в связи с проблемой возникновения и профилактики рака.

### **Гексафенилэтан**

В 1900 г. Гомберг действием металлами (Zn, Cu, Hg, Ag) на трифенилхлорметан считал, что получил ГФЭ.

Однако в настоящее время установлено, что полученный углеводород имеет структуру 1-(дифенилметил)-4-трифенил-2,5-циклогексадиена бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 2310С, легко вступает в реакции  $Na$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ . В растворах это соединение частично диссоциирует на свободные радикалы, что приводит к изменению бесцветной окраски на желтую.

Впервые существование устойчивого трифенилметильного радикала было обнаружено Гомбергом при решении задачи синтеза ГФЭ по реакции Вюрца. Наличие свободных радикалов в растворе установлено по парамагнитным свойствам этих частиц,

где не скомпенсированный спин электрона создает магнитное поле вокруг свободного радикала.

Фактически с  $O_2$ ,  $I_2$  и  $Na$  взаимодействуют не ГФЭ, а именно радикал трифенилметил. Для диссоциации  $CH_3-CH_3$  требуется 85 ккал/моль, а для  $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$  необходимо всего 12 ккал/моль. Причина понижения энергетического уровня связаны с высокой устойчивостью  $(C_6H_5)_3C$ , которая вызвана тем, что неспаренный электрон не концентрируется на атоме углерода, а рассредоточен по всем бензольным ядрам благодаря сопряжению. Эта причина устойчивости радикала - главная. Однако есть и вторая - рекомбинация радикалов препятствуют пространственные затруднения.