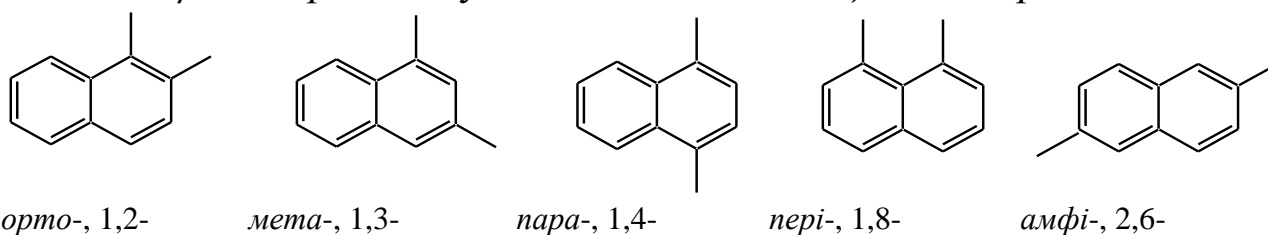


ЛЕКЦІЯ №26
РОЗДІЛ 31 СПОЛУКИ З КОНДЕНСОВАНИМИ
БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ (ПОЛІЦИКЛІЧНІ АРЕНИ)

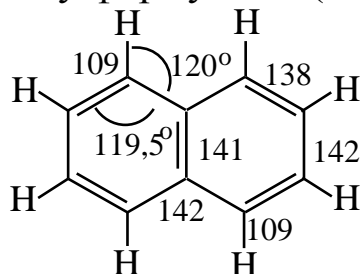
31.1 Нафтален



Нафтален складається з двох конденсованих в *о*-положенні бензенових кілець. Положення 1,4,5,8 відповідає *α*-ізомерам, а 2,3,6,7 – *β*-ізомерам. Існують також *двозаміщені ізомери*:



Молекула нафталену планарна, обидва цикли однакові, але довжина зв'язків різна. Електронна густина розподілена менш рівномірно, ніж у бензені, і зв'язок C₁-C₂ більшою мірою схожий на подвійний зв'язок у порівнянні із C₂-C₃. Тому правильніше зображувати молекули нафталену формулами (структурами) Кекуле:

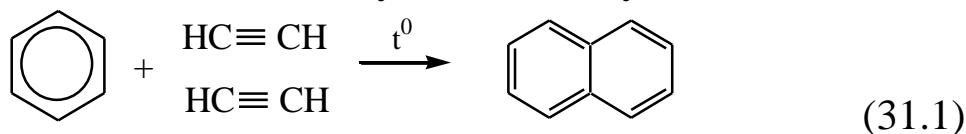


Можна також розглядати систему зв'язків C₁-C₂-C₃-C₄ як спряжену аналогічно до 1,3-бутадієну.

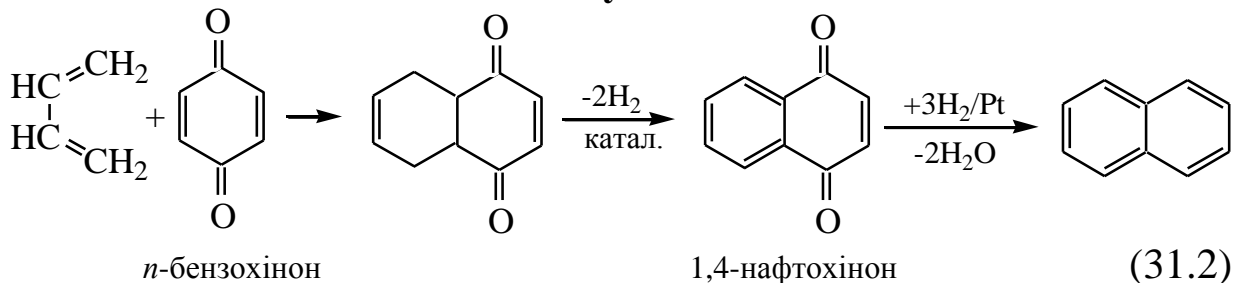
31.1.1 Методи отримання

1. Головним джерелом нафталену є кам'яновугільна смола.

2. Реакція конденсації бензену й ацетилену:



3. Реакція дієнового синтезу:

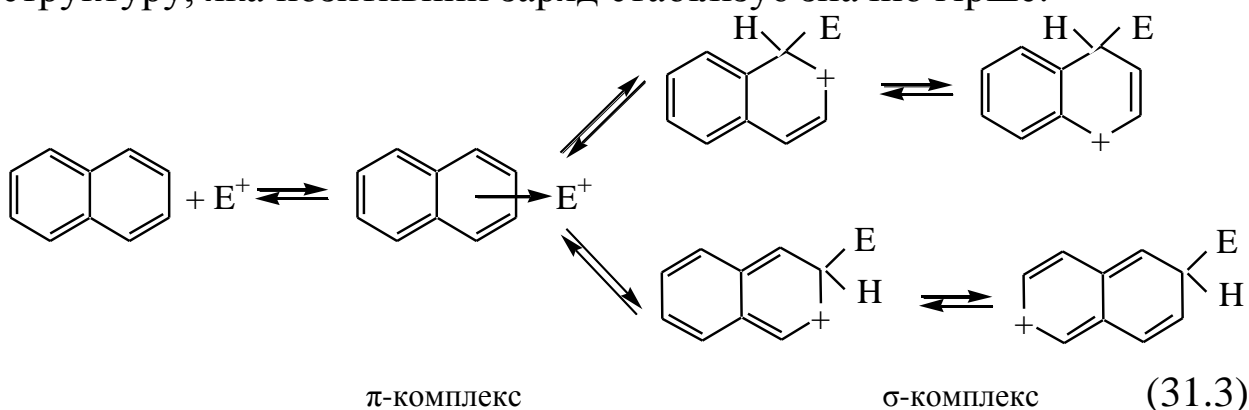


31.1.2 Фізичні властивості

Нафтален і його гомологи являють собою безбарвні речовини з характерним запахом “порошку від молі”. Нафтален має температуру топлення 80,3°C, температура кипіння 218°C, легко сублімується.

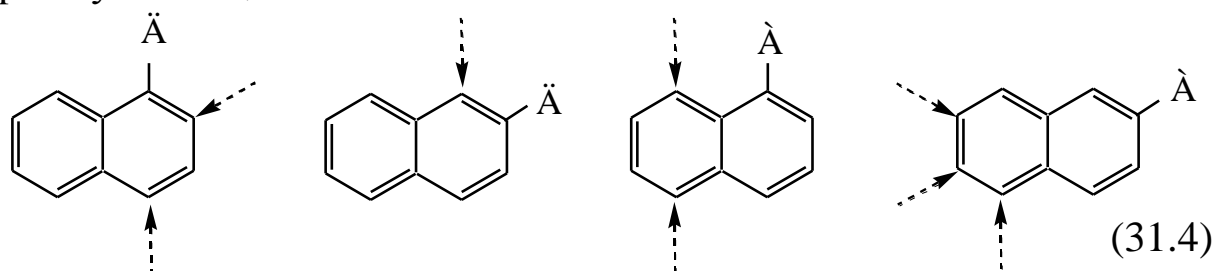
31.1.3 Хімічні властивості

Нафтален вважається ароматичною сполукою, його хімічні властивості нагадують властивості бензену. Для нафталену характерні як реакції електрофільного заміщення, які протікають легше, ніж для бензену, так і реакції приєднання. Протікання реакції заміщення приводять, як правило, до утворення α-ізомеру. Це пов'язано з тим, що у випадку утворення α-похідного проміжний α-σ-комплекс має меншу енергію активації, ніж σ-комплекс β-ізомеру (енергія активації під час атаки β-атома карбону на 3–4 ккал/моль більша, ніж у разі утворення σ-комплексу за рахунок α-атома карбону). У випадку β-ізомеру σ-комплекс має о-хіноїдну (неароматичну) структуру, яка позитивний заряд стабілізує значно гірше:



Реакції нітрування, хлорування, бромовання, алкілування приводять до утворення α -похідних. Реакції сульфування та ацилювання за невисокої температури проходять в α -положення, але за підвищеної в β -положення.

За наявності в 1 (α)-положенні електродонорного замісника (Д) другий замісник переважно вступає у 2- і 4-положення. А за наявності електроакцепторного замісника (А) в α -положенні заміщення йде в 5- або 8-положення (для NO_2). Електродонорний замісник у 2 (β)-положенні орієнтує заміщення в 1-положення (*орто*- α -положення). Електроакцепторний замісник у β -положенні орієнтує заміщення в 6 і 7-положення:



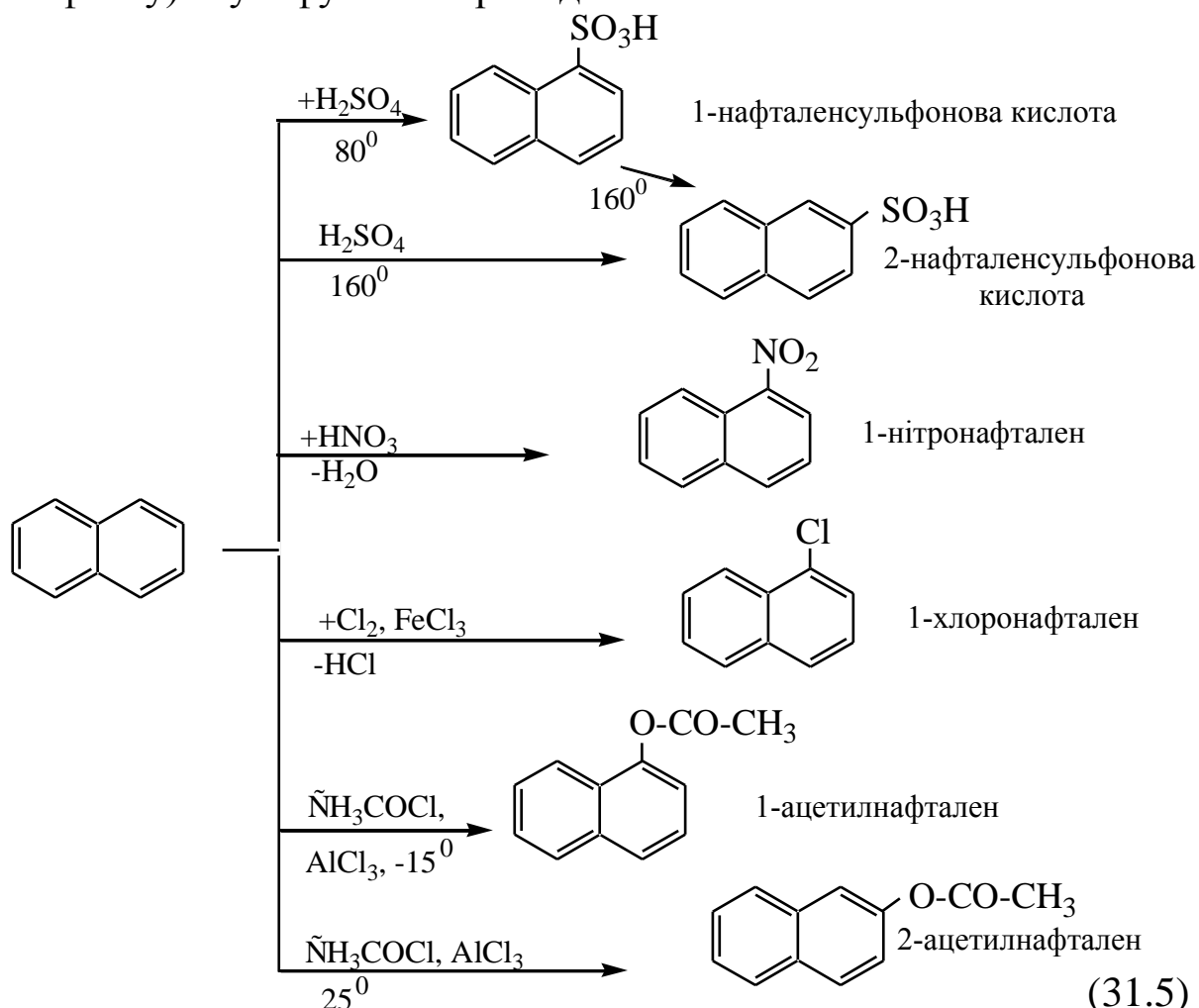
Найбільш важливою реакцією нафталену є реакція сульфування. Під час сульфування нафталену може утворюватися як 1-нафтален-, так і 2-нафталенсульфонатна кислота. Сульфування – зворотна реакція. Реакція легше проходить в α -положення, але й реакція десульфування теж легше проходить в α -положення.

1. Реакції електрофільного заміщення:

Сульфування в β -положення проходить повільніше, але утворена β -сульфонатна кислота менш схильна до реакції десульфування. За низької температури десульфування відбувається повільно, тому, в основному, утворюється α -похідне. Але за високої температури, де реакція десульфування стає суттєвою, установлюється рівновага, у якій переважає більш стабільний β -ізомер. Тобто за низької температури напрямок реакції визначається її швидкістю (кінетичний контроль), а за високої температури – стійкістю утвореного продукту (термодинамічний контроль).

В α -положення нафталену сульфогрупа вводиться звичайно у випадку сульфування з використанням більш концентрованого сульфуючого агента за температури до 80°C і меншої тривалості реакції, ніж у разі введення сульфогрупи в β -положення. У цих умовах сульфогрупа більш стійка до гідролізу. Але й за цих умов утворюється до 15 % 2-ізомера.

Сульфування нафталену до 2-нафталенсульфонатної кислоти має більше практичне значення, оскільки використовується для отримання багатотоннажного продукту – 2-гідроксинафталену (2-нафтолу). Сульфування проводять за 160–165°C.

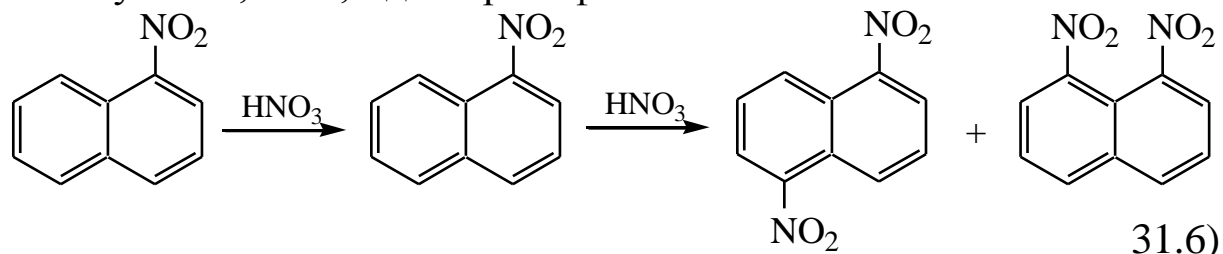


Для нафталену теоретично можливе існування десяти ізомерів полісульфонових кислот. Під час сульфування нафталену розміщення сульфогруп підпорядковується правилу Армстрога–Вінна, згідно з яким не утворюються сульфонові кислоти, у яких сульфогрупи розміщені в *орто*-, *пара*- і *пері*-положеннях один відносно іншого. Відповідно до цього, можливе утворення шести ізомерних нафталендисульфонових кислот (1,3-, 1,5-, 1,6- 1,7-, 2,6- і 2,7-), трьох нафталентрисульфонових кислот (1,3,5-, 1,3,6- і 1,3,7-) і 1,3,5,7-нафталентетрасульфонові кислоти.

У випадку нафталену електрофільне заміщення, у тому числі нітрування, протікає значно легше, ніж для бензену. Це зумовлено більшою можливістю делокалізації заряду в σ -комплексі. Нафтален попередньо суспендують у сульфатній кислоті за 30–35°C, потім

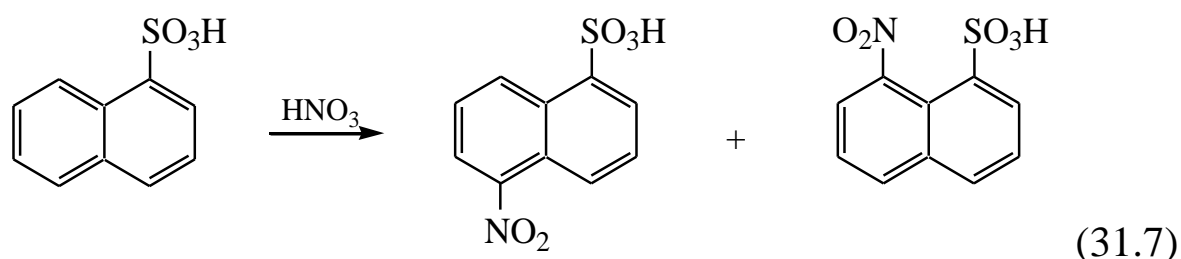
нітрують нітруючою сумішшю за 60–62°C, використовуючи незначний надлишок нітратної кислоти. При цьому в основному утворюється 1-нітронафтален.

У процесі подальшого нітрування 1-нітронафталену утворюється суміш 1,8- і 1,5-динітронафталенів:



Велике практичне значення мають численні нітронафталенсульфонатні кислоти, які звичайно отримують нітруванням нафталенсульфокислот, а не сульфуванням нітронафталенів. При цьому використовують суміш нітратної кислоти й відпрацьованої кислоти, яка залишилася в сульфомасі під час сульфування нафталену. Зрозуміло, що введення кількох сульфогруп утрудняє реакцію нітрування. Тому, якщо під час нітрування нафталенмоносульфонової кислоти надлишок нітратної кислоти не допускається, то у випадку нітрування нафталендисульфонової кислоти нітратна кислота береться з надлишком біля 10 %, а в разі нітрування нафталентрисульфонової кислоти – з надлишком 15–20 %.

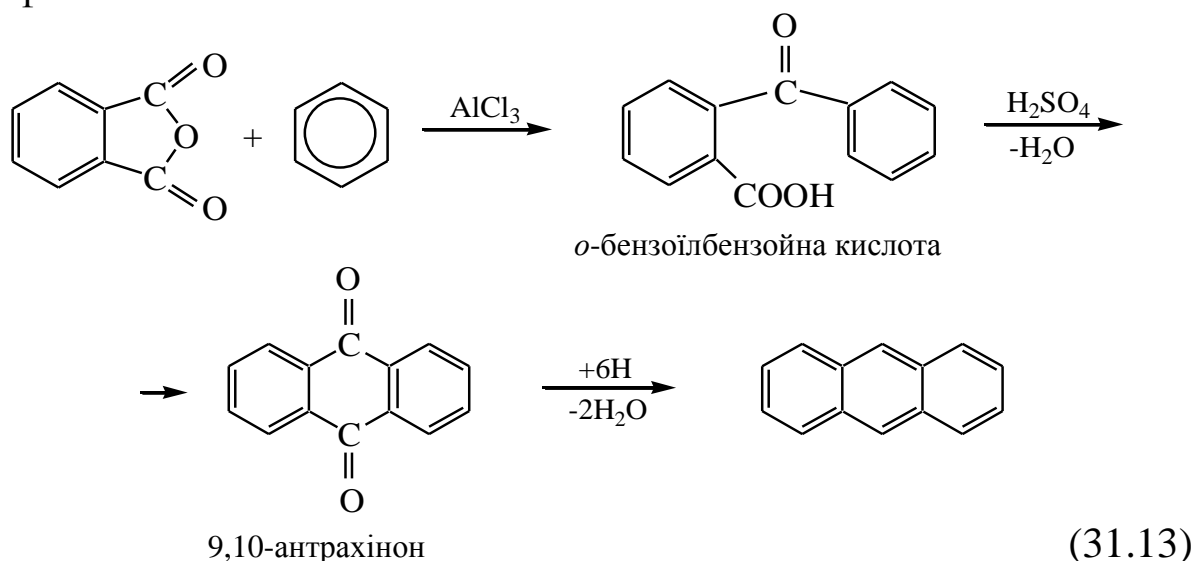
Під час нітрування 1-нафталенсульфонової кислоти нітрогрупа вступає в α -положення другого кільця з утворенням 5-нітро- і 8-нітронафтален-1-сульфонової кислоти у співвідношенні приблизно 1:2:



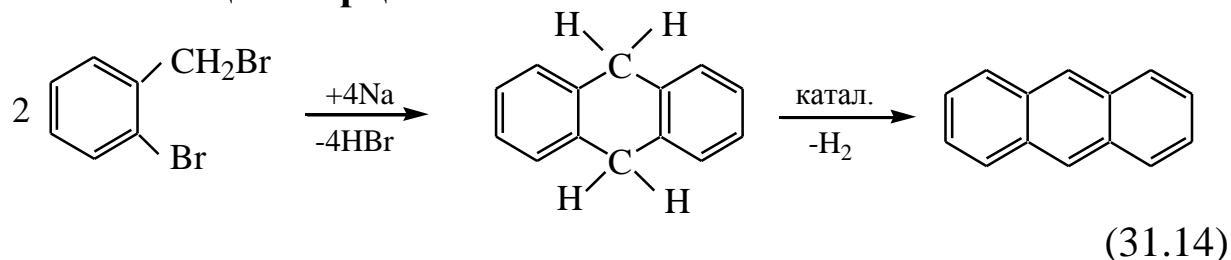
Нітрування 2-нафталенсульфонатної кислоти приводить до утворення майже в рівній кількості 6-нітро- і 7-нітронафтален-2-сульфонової кислот. Використання методів сульфування і нітрування в поєднанні з відновленням, заміною сульфогрупи на гідроксильну групу дає можливість отримати цілу гаму напівпродуктів для синтезу, у першу чергу, барвників.

Реакція галогенування проходить дуже легко. За надлишку бром утворюється суміш 1,4- і 1,5-дибромонафталенів.

Із фталевого ангідриду й бензену, ацилюванням за Фріделем–Крафтсом:



3. Реакція Вюрца–Фіттіга:



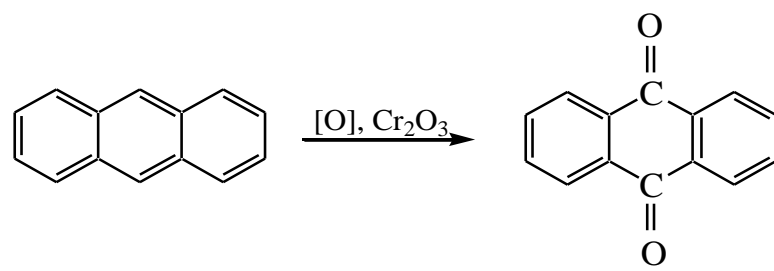
Хімічні властивості. Для антрацену більше, ніж для нафта-лену, властиві реакції приєднання. Реакції заміщення протікають своєрідно. Спочатку проходить приєднання реагентів у положення – 9,10, які за нагрівання перетворюються в заміщені антрацени:



Антрацен зі ступенем чистоти приблизно 10^{-3} % домішок використовують як напівпровідник і фоточутливий матеріал.

31.3 Антрахінон і барвники на його основі

Антрацен легко гідрується й окиснюється в антрахінон:



(31.16)