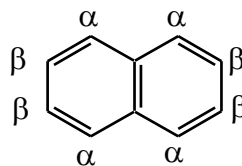
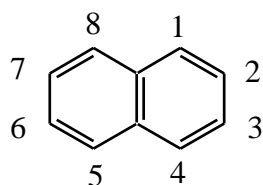
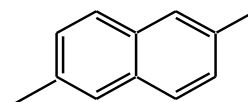
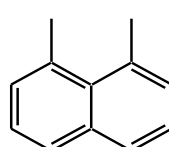
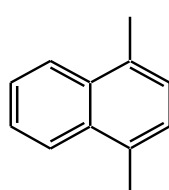
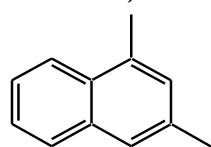
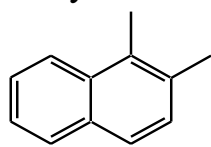


РОЗДІЛ 31 СПОЛУКИ З КОНДЕНСОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ
ЯДРАМИ (ПОЛІЦИКЛІЧНІ АРЕНИ)

31.1 Нафтаден



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



орто-, 1,2-
2,6-

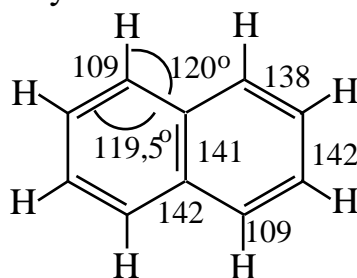
мета-, 1,3-

пара-, 1,4-

пері-, 1,8-

амфі-,

Молекула нафтадену планарна, обидва цикли однакові, але довжина зв'язків різна. Електронна густина розподілена менш рівномірно, ніж у бензені, і зв'язок C_1-C_2 більшою мірою схожий на подвійний зв'язок у порівнянні із C_2-C_3 . Тому правильніше зображувати молекули нафтадену формулами (структурами) Кекуле:

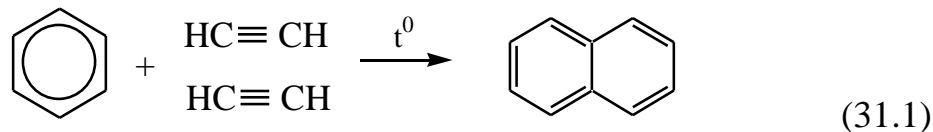


Можна також розглядати систему зв'язків $C_1-C_2-C_3-C_4$ як спряжену аналогічно до 1,3-бутадієну.

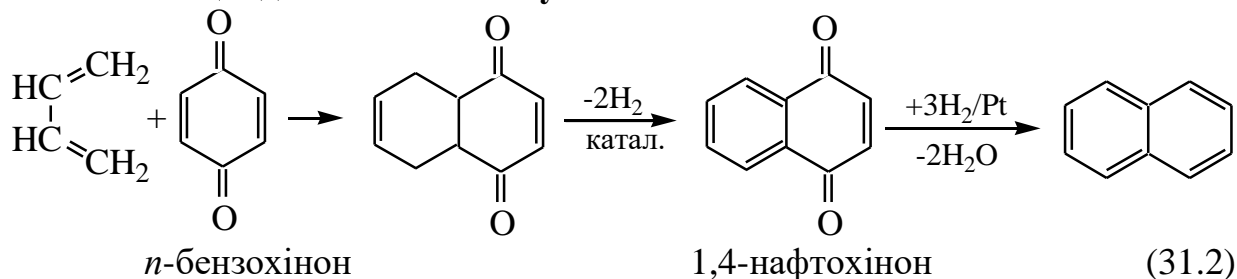
31.1.1 Методи отримання

1. Головним джерелом нафталену є кам'яновугільна смола.

2. Реакція конденсації бензену й ацетилену:



3. Реакція дієнового синтезу:

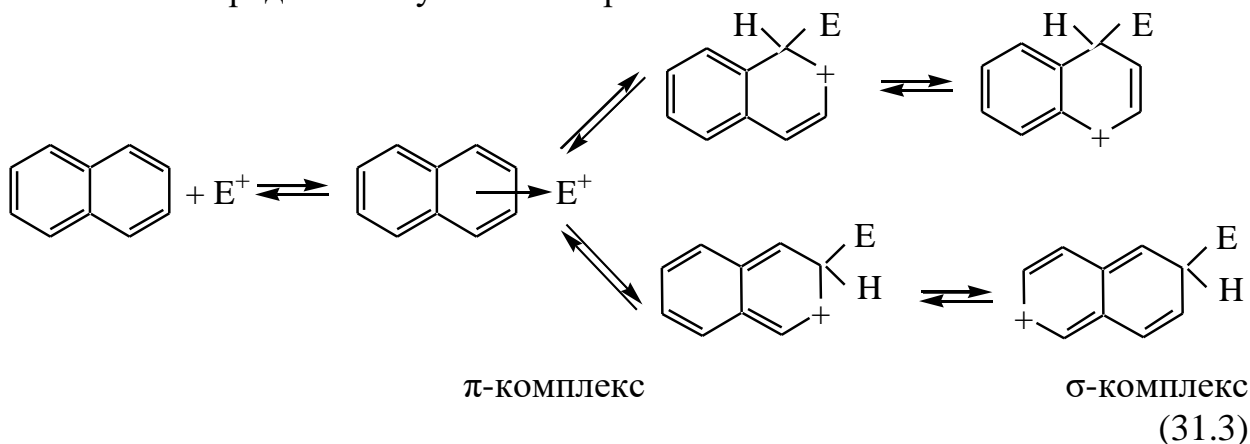


31.1.2 Фізичні властивості

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

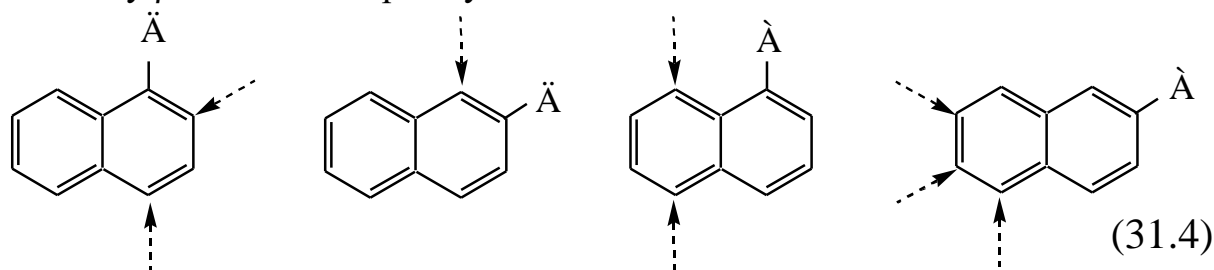
31.1.3 Хімічні властивості

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 *o*-хіноїдну (неароматичну) структуру, яка позитивний заряд стабілізує значно гірше:



Реакції нітрування, хлорування, бромовання, алкілювання 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 електроноакцепторного 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). Електроноакцепторний замісник у β -положенні орієнтує заміщення в 6 і 7-положення:



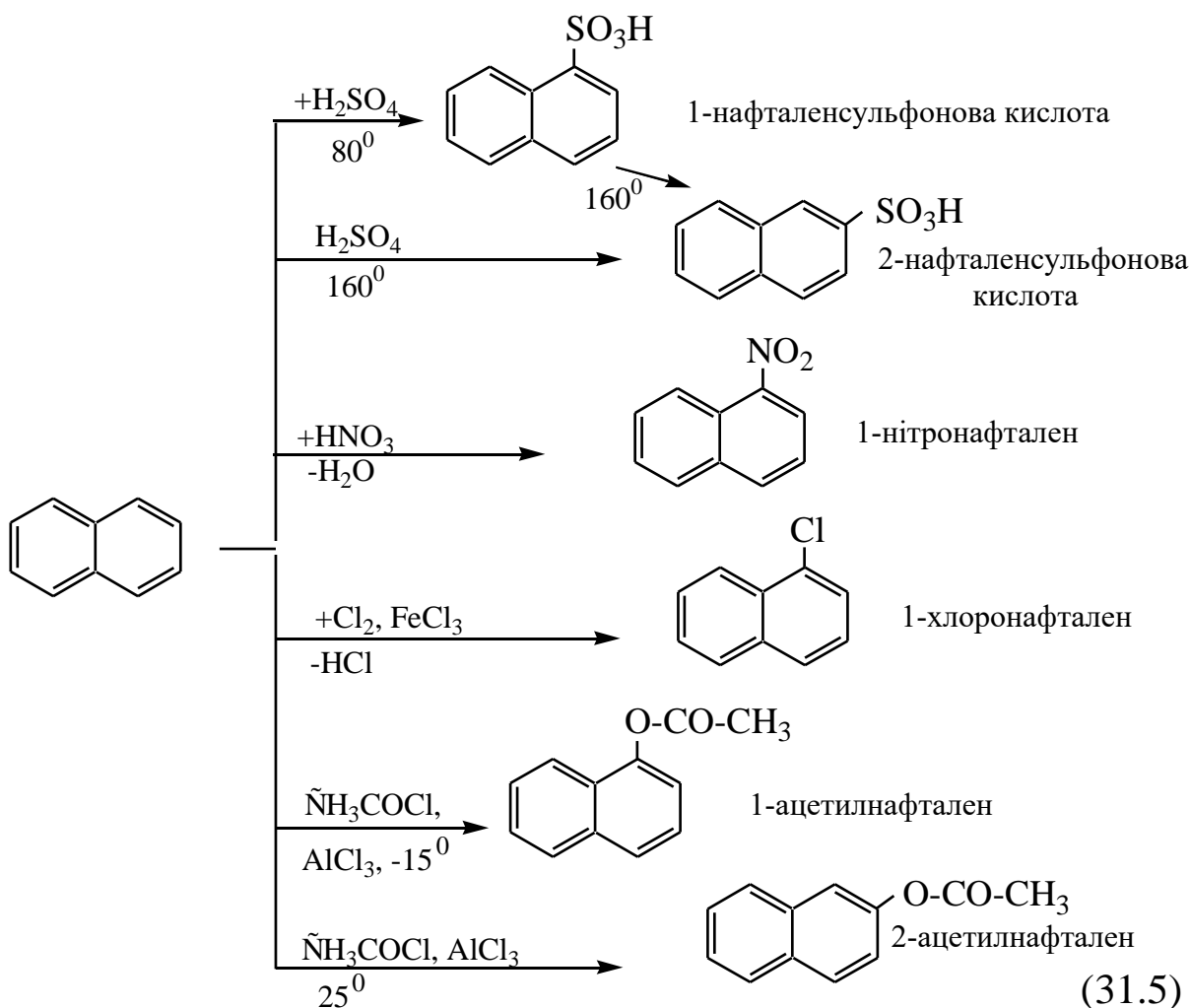
Найбільш важливою реакцією нафталену є реакція сульфування. Під час сульфування нафталену може утворюватися як 1-нафтален-, так і 2-нафталенсульфонатна кислота. Сульфування – зворотна реакція. Реакція легше проходить в α -положення, але й реакція десульфування теж легше проходить в α -положення.

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, встановлюється 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.

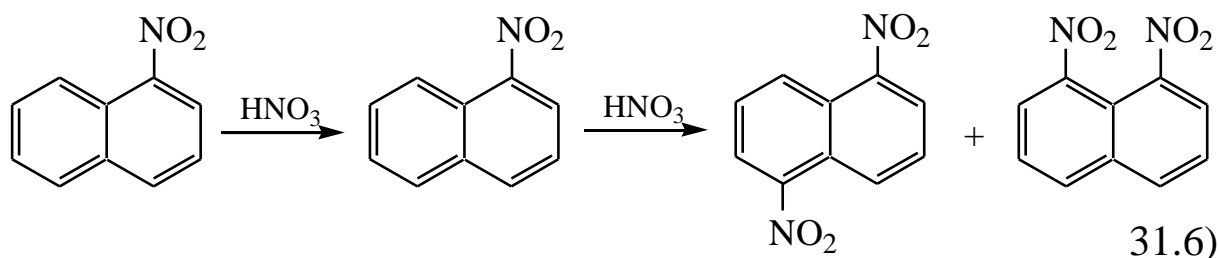
Сульфування нафталену до 2-нафталенсульфонатної кислоти має більше практичне значення, оскільки використовується для отримання багатотоннажного продукту – 2-гідроксинафталену (2-нафтолу). Сульфування проводять за $160\text{--}165^\circ\text{C}$.



Для нафталену теоретично можливе існування десяти ізомерів полісульфонових кислот. Під час сульфонування 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.

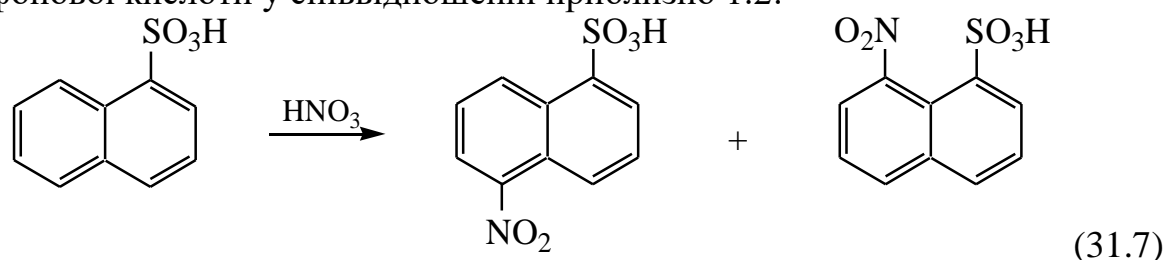
У випадку нафталену електрофільне заміщення, у тому числі нітрування, протікає значно легше, ніж для бензену. Це зумовлено більшою можливістю делокалізації заряду в σ -комплексі. Нафтален попередньо суспендують у сульфатній кислоті за 30–35°C, потім нітрують нітруючою сумішшю за 60–62°C, використовуючи 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:



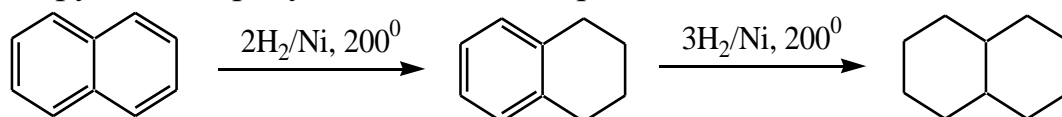
Нітрування 2-нафталенсульфонатної кислоти приводить до утворення майже в рівній кількості 6-нітро- і 7-нітронафтален-2-сульфонових кислот. Використання методів сульфування і нітрування в поєднанні з відновленням, заміною сульфогрупи на гідроксильну групу дає можливість отримати цілу гаму напівпродуктів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

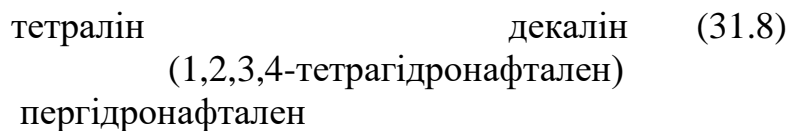
Реакція галогенування проходить дуже легко. За надлишку бром утворюється суміш 1,4- і 1,5-дибромонафталенів.

Під час ацилювання за Фріделем–Крафтсом можуть утворюватися як α - (у сірковуглеці або тетрачлоретані), так і β -похідні (у нітробензолі), залежно від умов проведення реакції.

Реакція алкілування за Фріделем–Крафтсом приводить до утворення суміші продуктів, тому вона практично не використовується.

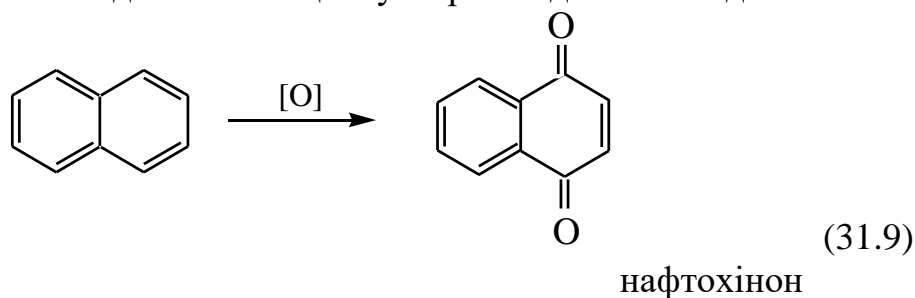
2. Реакції приєднання. Унаслідок нерівномірного розподілу p -електронної густини в молекулі, нафтален більш ненасичений, ніж бензен і легше гідрується в присутності каталізаторів:





Реакцію відновлення можна провести хімічними відновниками. Так натрій в етиловому спирті відновлює нафтален до 1,4-дигідронафталену, а в ізопентиловому спирті за рахунок більш високої температури кипіння – до 1,2,3,4-тетрагідронафталену. Ароматичне ядро в тетрагідронафталені відновлюється тільки в жорстких умовах.

3. Реакції окиснення. Окиснення похідних нафталену призводить до порушення ароматичності одного з кілець й утворення дикетопохідних:

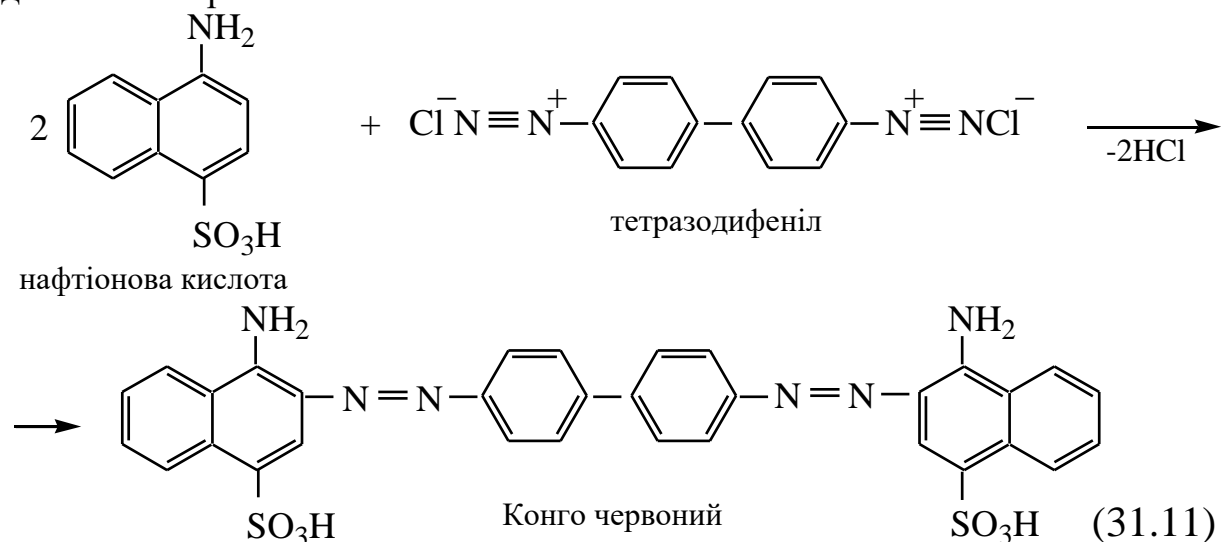


Окиснення нафталену киснем повітря використовують для промислового методу отримання фталевого ангідриду:



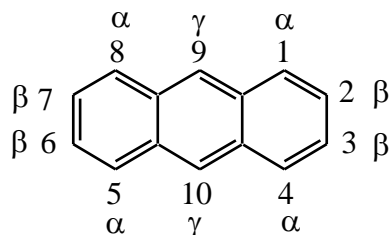
Окремі представники

Нафтален використовується для виробництва фталевого ангідриду. Декалін і тетралін застосовуються як розчинники. Нафталенсульфонові кислоти й нітронафтален є сировиною для отримання барвників, наприклад, для Конго червоного:



31.2 Антрацен

Антрацен складається з трьох конденсованих бензенових кілець, що лежать в одній площині:

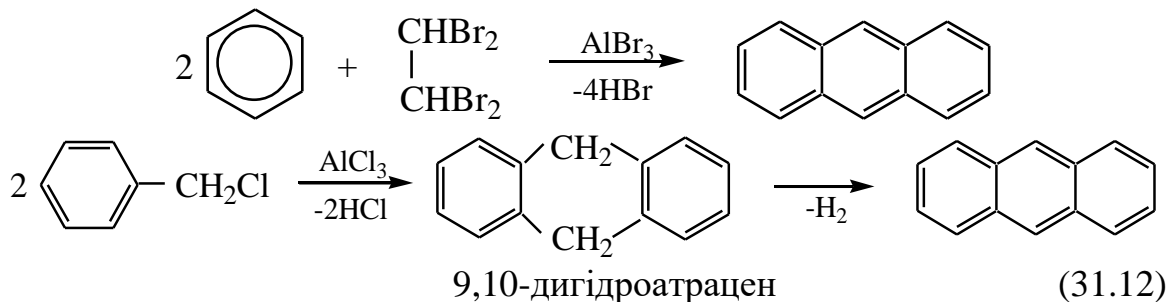


Довжини зв'язків у молекулі антрацену й нафталену приблизно однакові. Для антрацену характерна ще більша ненасиченість у порівнянні з нафталеном. Найактивніші в його молекулі γ -положення, що пов'язано з впливом двох бензенових ядер.

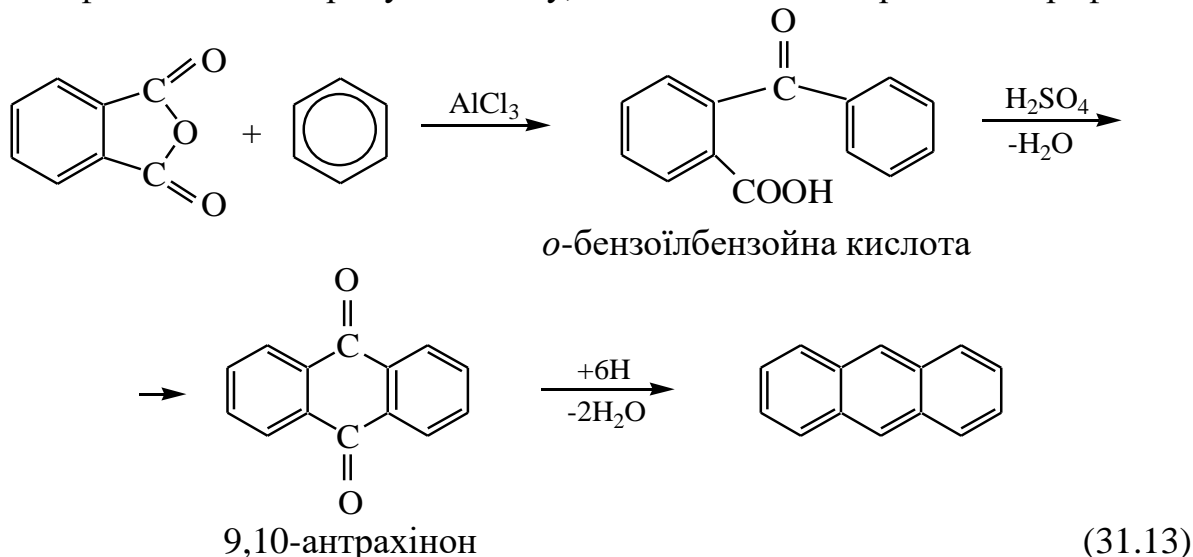
Методи одержання

1. Виділення з кам'яновугільної смоли (розд. 6).

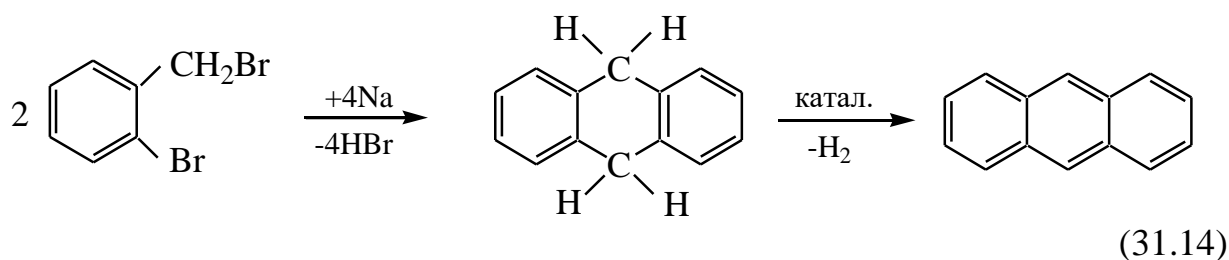
2. Реакція алкілування за Фріделем–Крафтсом:



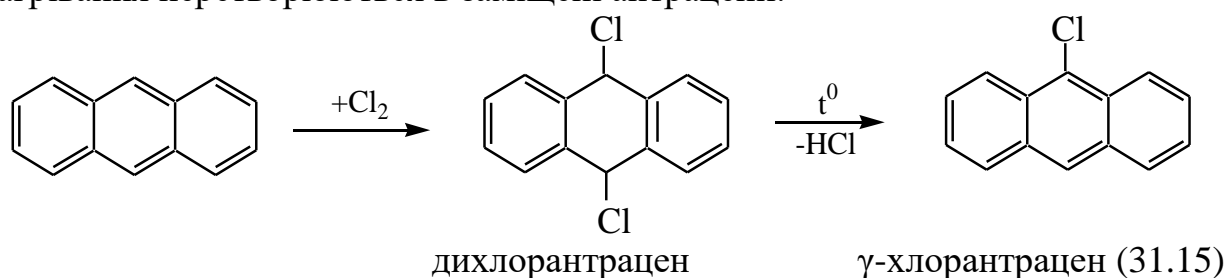
Із фталевого ангідриду й бензену, ацилюванням за Фріделем–Крафтсом:



3. Реакція Вюрца–Фіттіга:



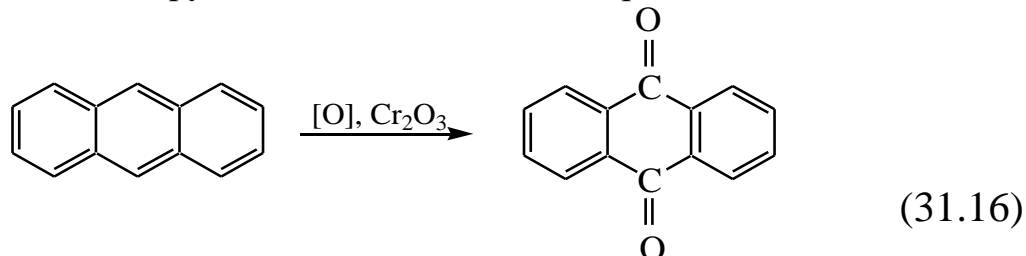
Хімічні властивості. Для антрацену більше, ніж для нафталену, властиві реакції приєднання. Реакції заміщення протікають своєрідно. Спочатку проходить приєднання реагентів у положення – 9,10, які за нагрівання перетворюються в заміщені антрацени:



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:



Контрольні питання. Багатоядерні сполуки

1. Сполуки з неконденсованими бензеновими ядрами. Класифікація, номенклатура. Сполуки групи біфенілу, трифенілметану, гексафенілетану: одержання, хімічні перетворення.
2. Арилметанові барвники. Кетон Міхлера.
3. Нафтален. Будова, ізомерія, фізичні та хімічні властивості: реакції заміщення, відновлення, окислення. Нафтоли, нафтиламіни, хінони, сульфокислоти.
4. Антрацен та фенантрен. Будова, добування та властивості. Антрахінон, алізарин. Окислення фенантрена. Поняття про канцерогенні властивості багатоядерних сполук.
5. П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним і декількома гетероатомами. Конденсовані гетероцикли. Представники. Фуран, тіофен, пірол,

індол, піразол, імідазол, тiazол, вінілпіролідон. Реакції заміщення, відновлення, окислення.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12/2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського