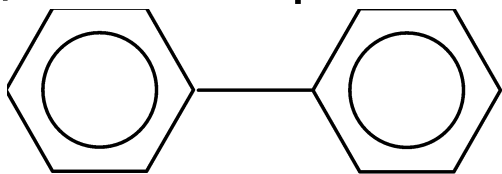


БАГАТОЯДЕРНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

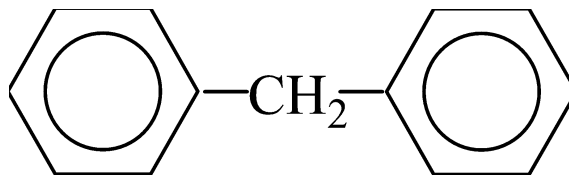
- Багато�дерні ароматичні сполуки (поліциклічні арени) умовно розділяють на сполуки з неконденсованими бензеновими ядрами і з конденсованими.

СПОЛУКИ З НЕКОНДЕНСОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ

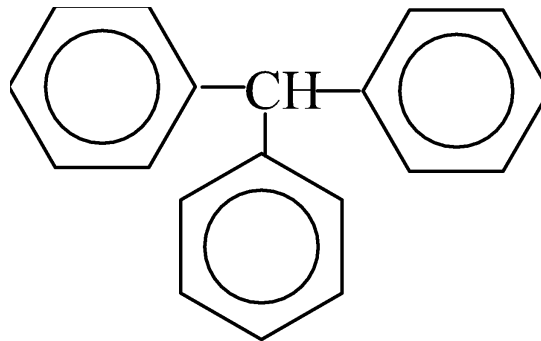
- До сполук з неконденсованими бензеновими ядрами відносяться речовини типу **дифенілу**,



- **дифенілметану**,

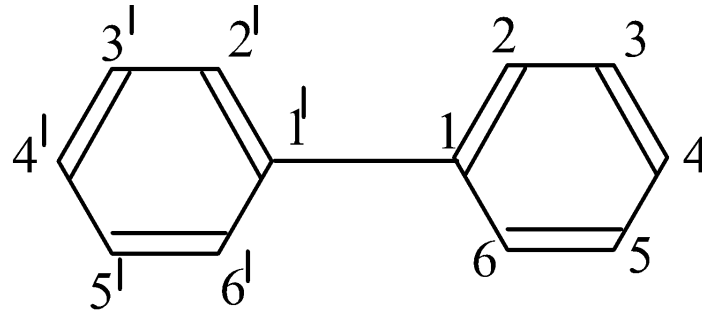


- **трифенілметану**,



Дифеніл (біфеніл)

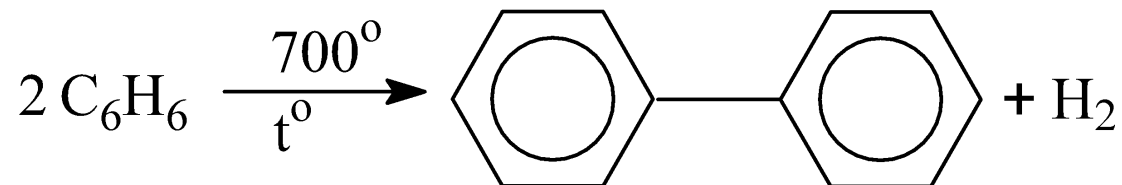
- Молекула дифенілу містить два бензенових ядра, з'єднаних σ -зв'язком



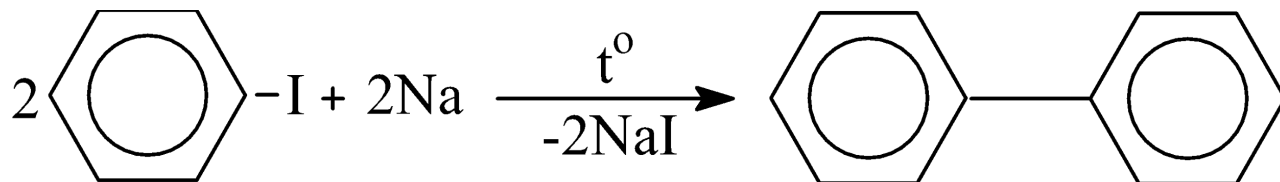
- Положення 2,6,2',6' - орто, 3,5,3',5' - мета, 4,4' - пара.

1. Одержання

– Піроліз бензену

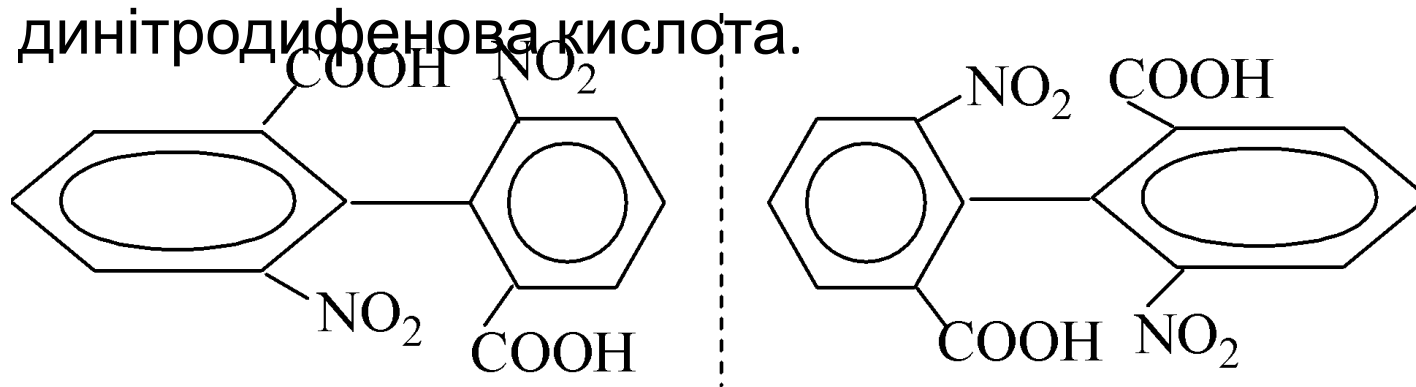


– Взаємодія галогенобензенів з металами



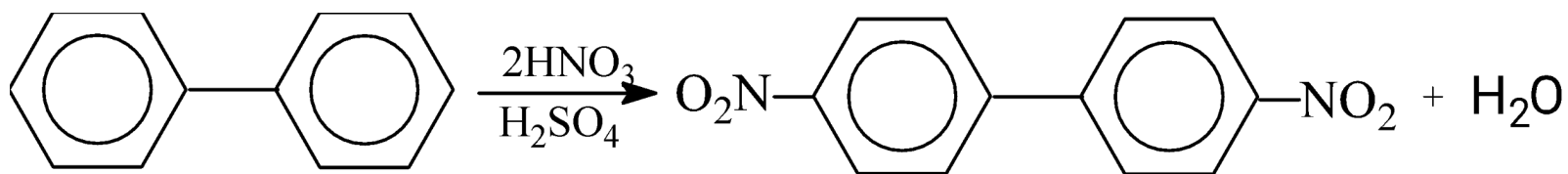
- Дифеніл - кристалічна речовина з високою термічною стійкістю. Молекула планарна, тобто обидва цикли переважно перебувають в одній площині, але разом з тим можливе їх вільне обертання навколо σ -зв'язку.

- При появі двох замісників в *орто*-положеннях зникає можливість обертання бензенових кілець один відносно одного через стеричні труднощі і вони орієнтуються майже перпендикулярно один до одного. Якщо ці замісники різні, молекула стає асиметричною і може існувати у вигляді двох енантіомерів. У ряді дифенілу така ізомерія називається *атропізомерією* (поворотною оптичною ізомерією). Прикладом сполуки, для якої характерна атропізомерія є 6,6'-динітродифенова кислота.

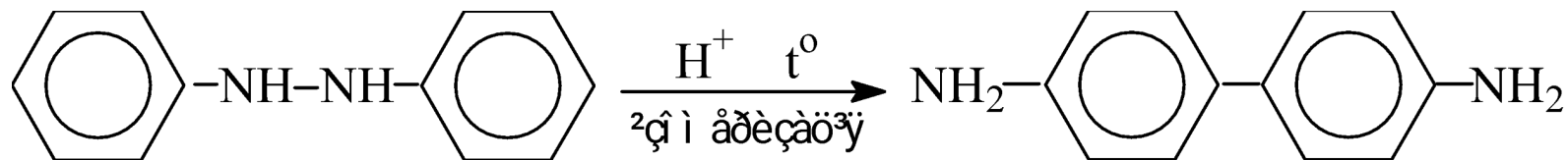
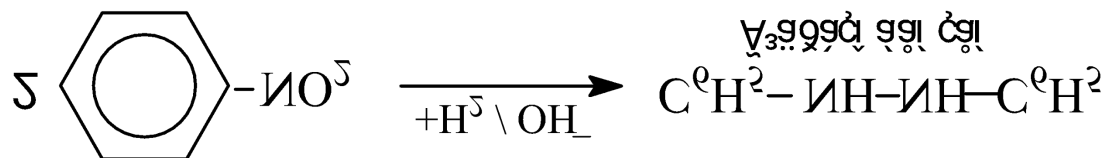


6,6'-Динітродифенова кислота

Дифеніл легше вступає в реакції з електрофільними реагентами. Причому реакції протікають, переважно, за участю *пара*-положення.

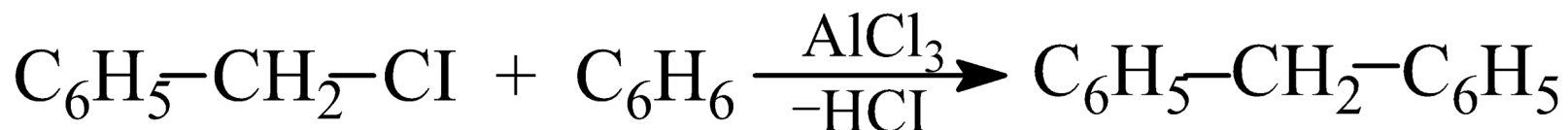


- Важливим похідним дифенілу є бензидин. Його одержують неповним відновленням нітробензену в лужному середовищі (див.стор.). Утворений гідразобензен у кислому середовищі ізомеризується в бензидин (бензидинове перегрупування).

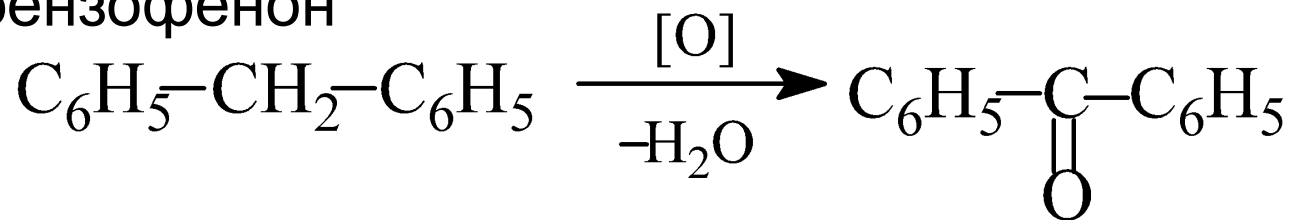


Дифенілметан

- Одержують за реакцією Фріделя-Крафтса



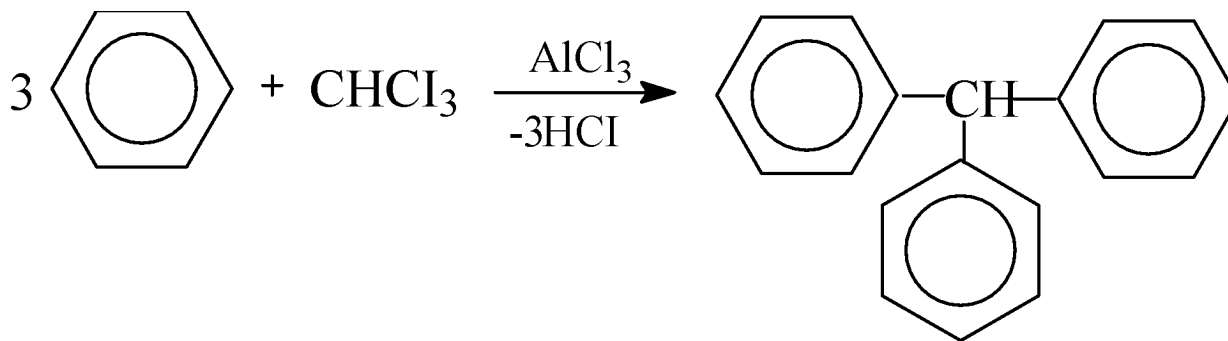
- При окисненні дифенілметан легко переходить у бензофенон



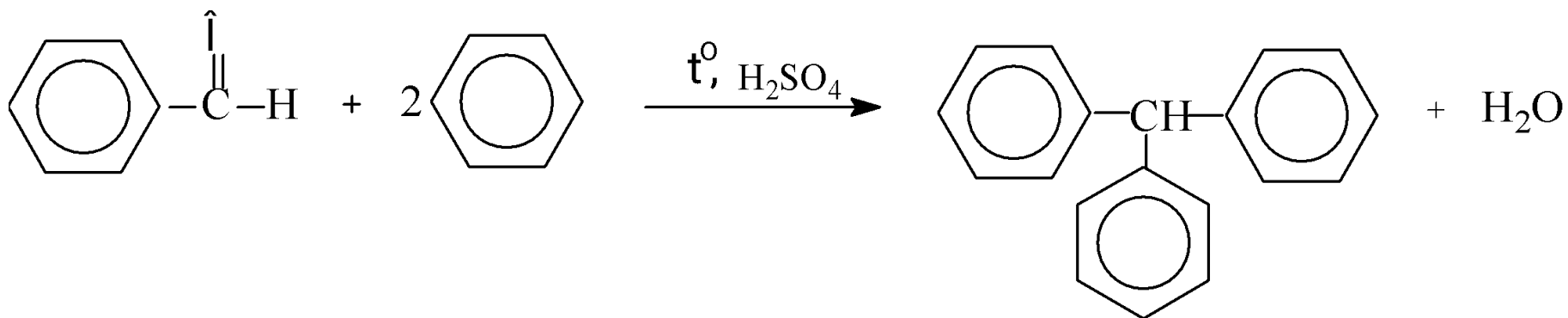
- За своїми хімічними властивостями дифенілметан нагадує толуєн. Застосовується дифенілметан у виробництві барвників.

Трифенілметан

Його отримують реакцією Фріделя-Крафтса з хлороформу і бензену

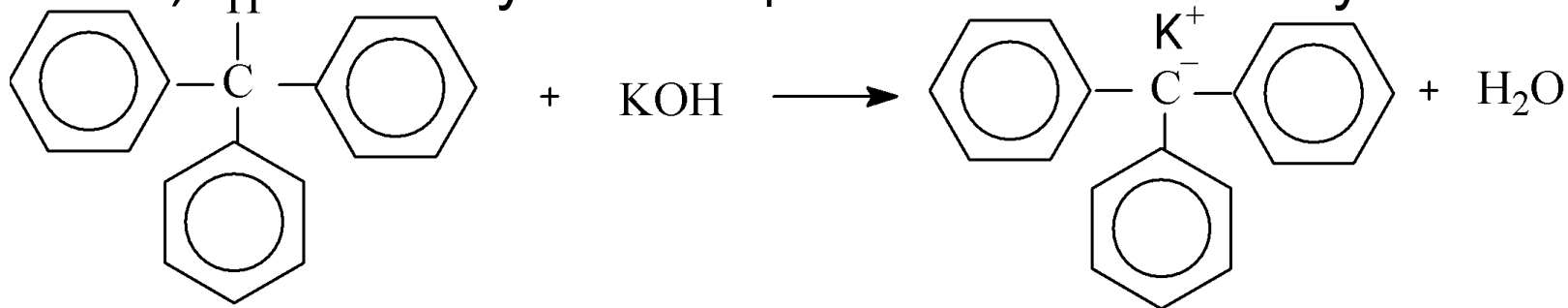


Або конденсацією бензальдегіду з бенzenом у присутності мінеральної кислоти, при нагріванні:

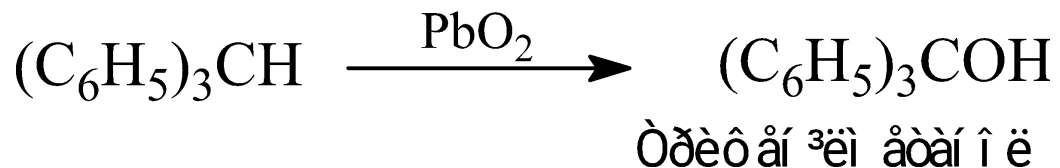


- Характерною особливістю трифенілметану є рухливість атома водню, зв'язаного з трифенілметильною групою.

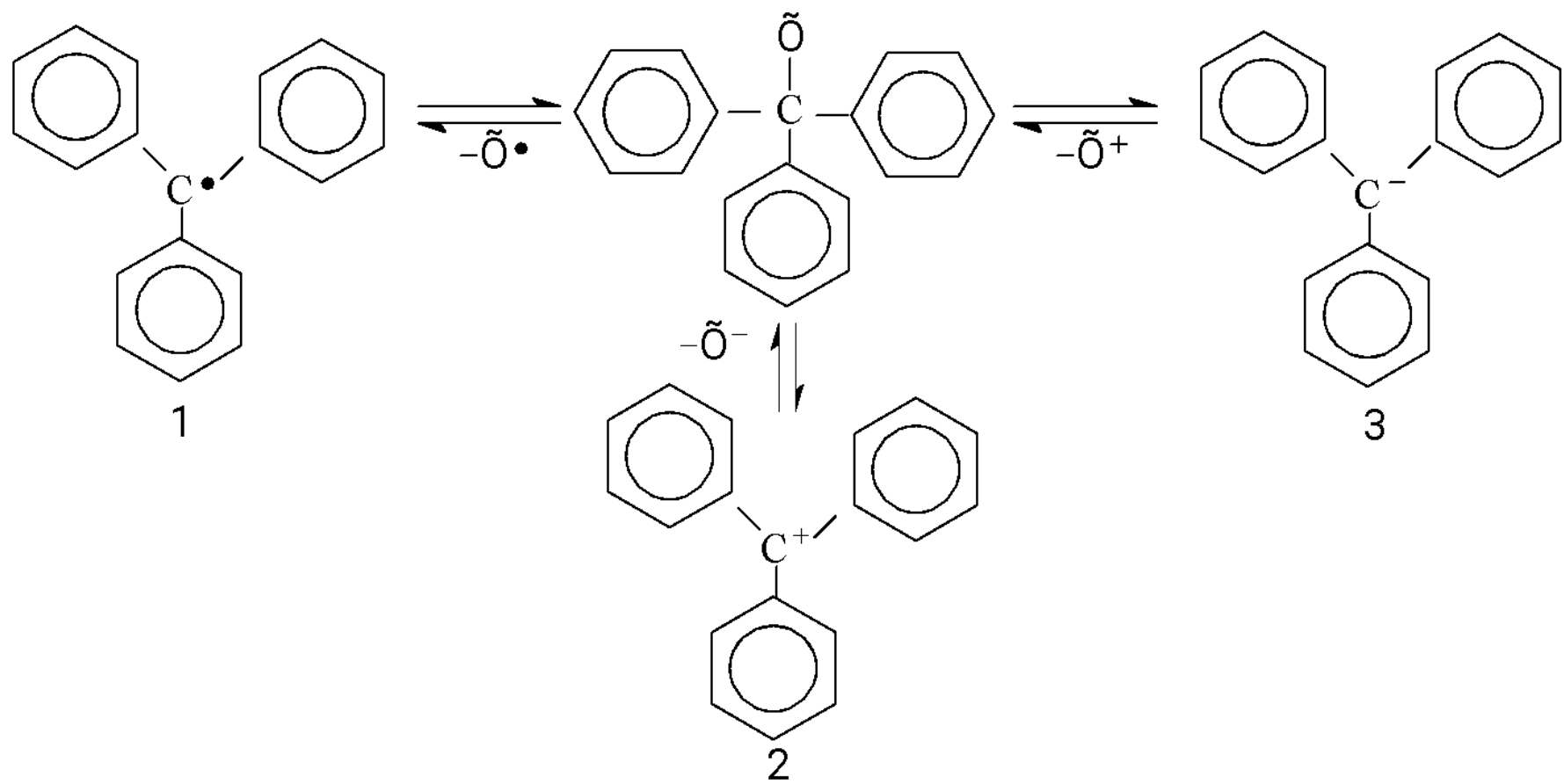
Так, він може бути заміщений на атом металу:



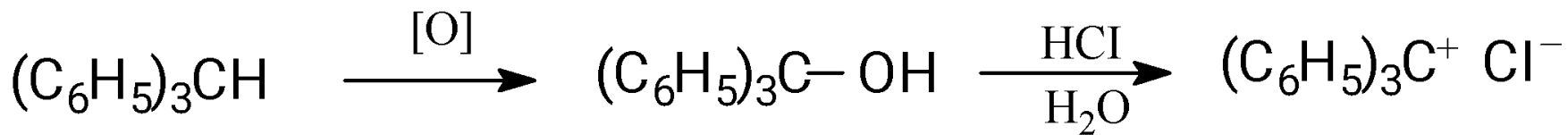
З тої ж причини трифенілметан доволі легко окиснюється до відповідного спирту:



- Сполуки трифенілметрильного ряду типу $(C_6H_5)_3C-X$ легко дисоціюють за рахунок розриву зв'язку $C-X$. В залежності від способу розриву цього зв'язку можуть утворюватись трифенілметильний радикал (1), трифенілметильний карбокатион (2), або трифенілметильний карбаніон (3):
- Легкість такої дисоціації зумовлена високою стабільністю всіх трьох інтермедіатів (1), (2), (3). Кожен з них має p -орбіталь на центральному вуглецевому атомі, яка вступає у спряження з π -електронними системами трьох бензенових ядер.



- Очевидно, що стабілізації вільного радикалу (1) та карбокатиону (2) буде сприяти наявність в о- або л-положеннях електродонорних груп ($-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$), а стабілізації аніону (3) – наявність електроноакцепторів ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOR}$).
- Трифенілметан - безбарвна сполука. Він легко окиснюється до спирту, який при взаємодії з кислотами дає забарвлені солі:



Трифенілметан
(ацетилбензол)

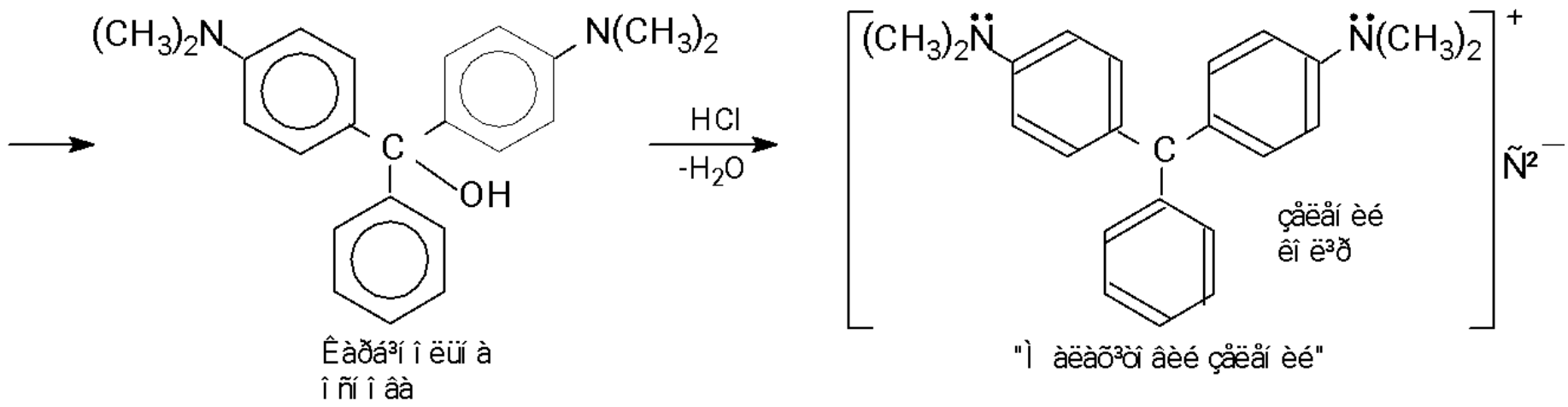
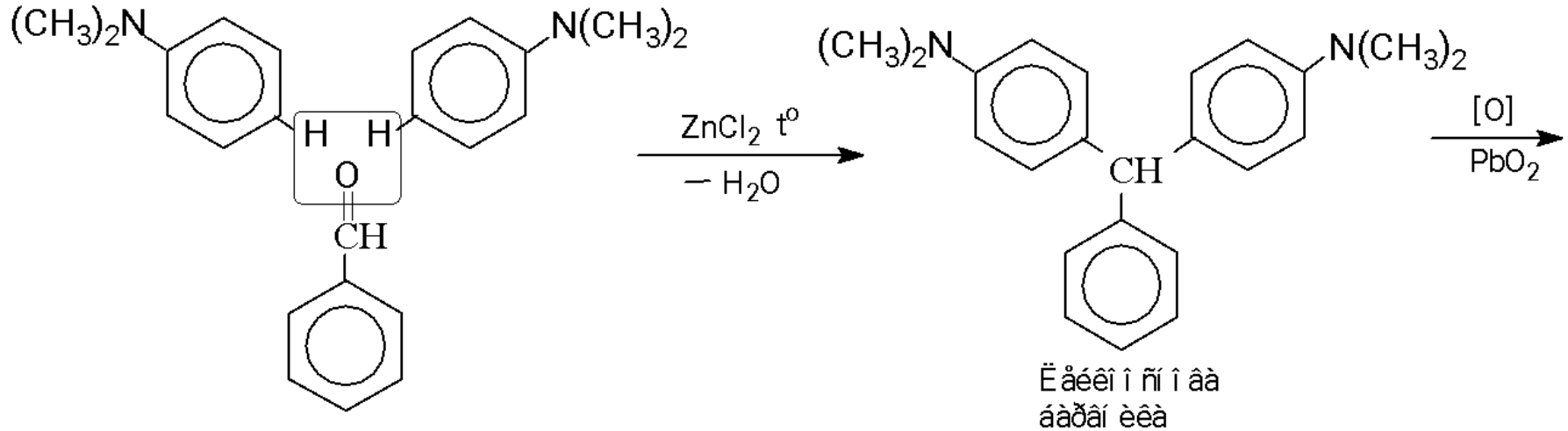
Трифенілметанол
(ацетилбензол)

Трифенілметанол хлорид
(ацетилбензол хлорид)

Виникнення забарвлення зумовлене утворенням спряженого трифенілметильного карбокатиону.

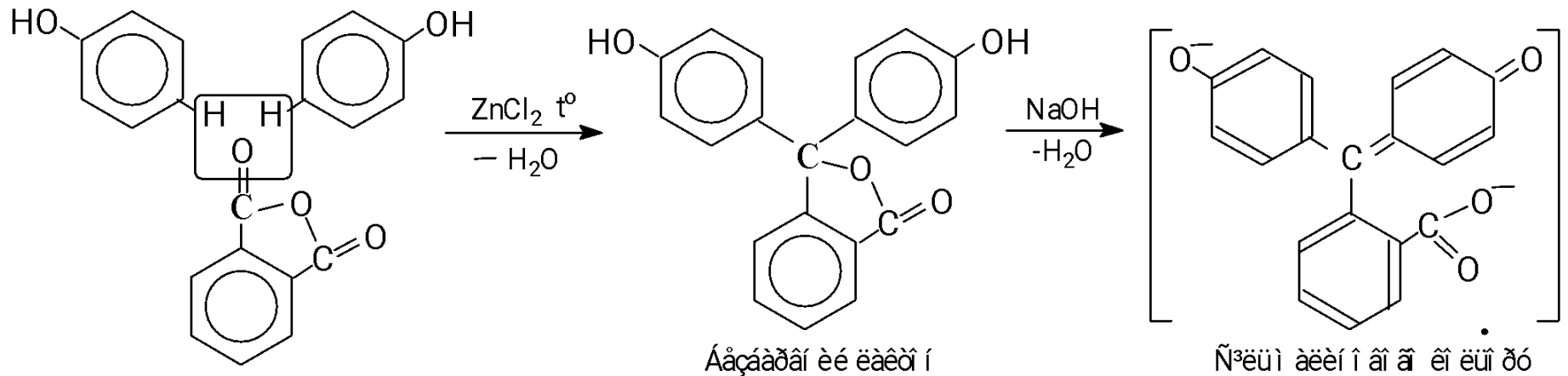
- Таке явище, коли безбарвна сполука утворює при дисоціації забарвлений йон, називається **галохромією**.
- Ще інтенсивніше забарвлення мають похідні трифенілметану з електронодонорними замісниками в бензенових ядрах. Наявність таких замісників поляризує систему, що підвищує інтенсивність поглинання світла. Тому деякі похідні трифенілметану використовуються як органічні барвники.

Барвник “малахітовий зелений”



Фенолфталеїн

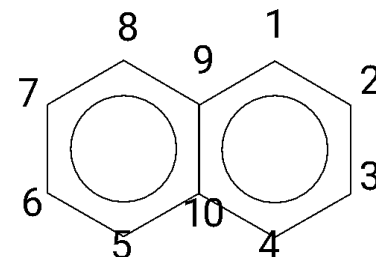
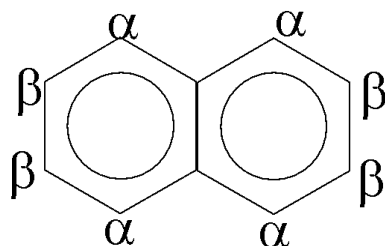
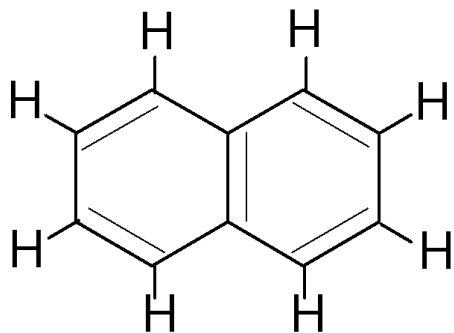
Фенолфталеїн одержують з фенолу та фталевого ангідриду і він є досить поширеним кислотно-основним індикатором.



- Яскраве забарвлення фенолфталеїну у лужних середовищах зумовлене наявністю хіноїдного фрагменту, який містить у своїй структурі хромофорну систему спряжених π -зв'язків.

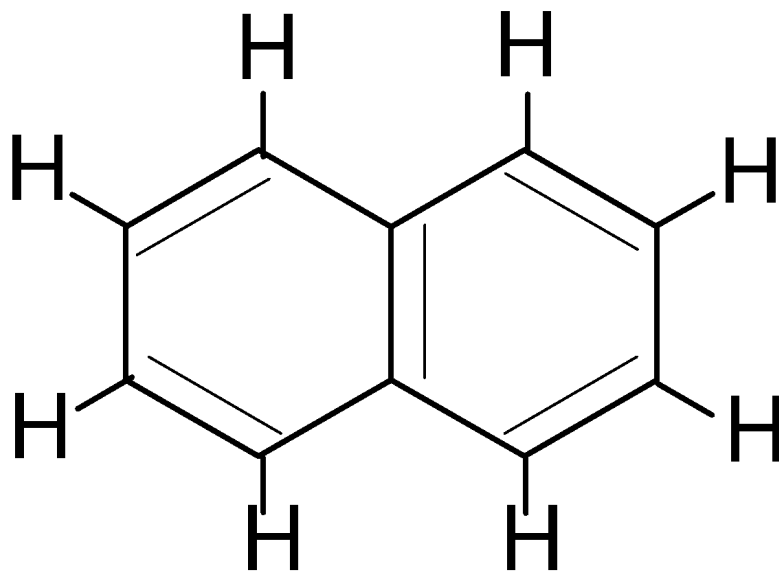
СПОЛУКИ З КОНДЕНСОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ (ПОЛІЦИКЛІЧНІ АРЕНИ)

Нафтален



Молекула нафталену складається з двох конденсованих в о-положенні бензенових кілець. Положення 1,4,5,8 називаються α -, а 2,3,6,7 - β -.

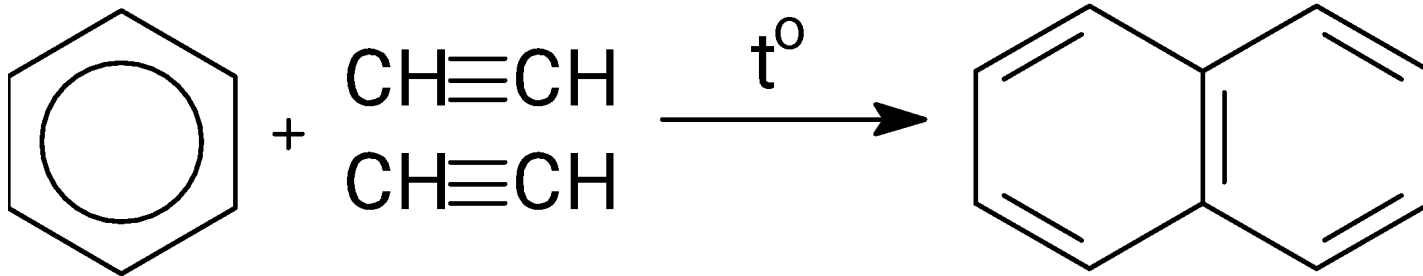
Молекула нафталену планарна, обидва цикли однакові, але електронна густина розподілена не так рівномірно, як у бензені. Результатом нерівномірного розподілу електронної густини є зміна довжин вуглець-вуглецевих зв'язків. Так, зв'язок C_1-C_2 більше подібний до подвійного зв'язку, а зв'язок C_2-C_3 нагадує ординарний. Тому правильніше зображати молекулу нафталену формулою Кекуле.



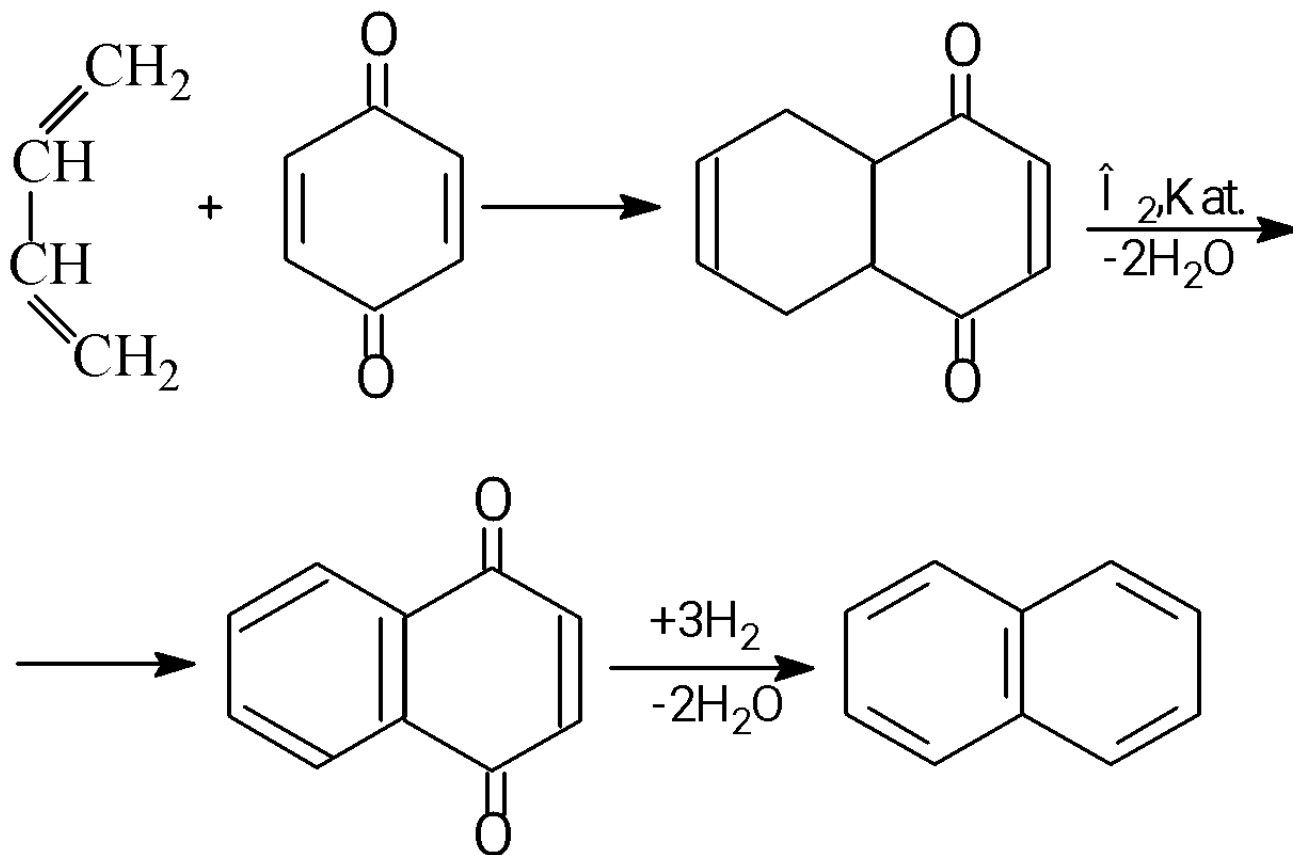
Способи одержання

1. *Головним джерелом нафталену в промисловості є кам'яновугільна смола.*

2. *Реакція конденсації бензену і ацетилену*



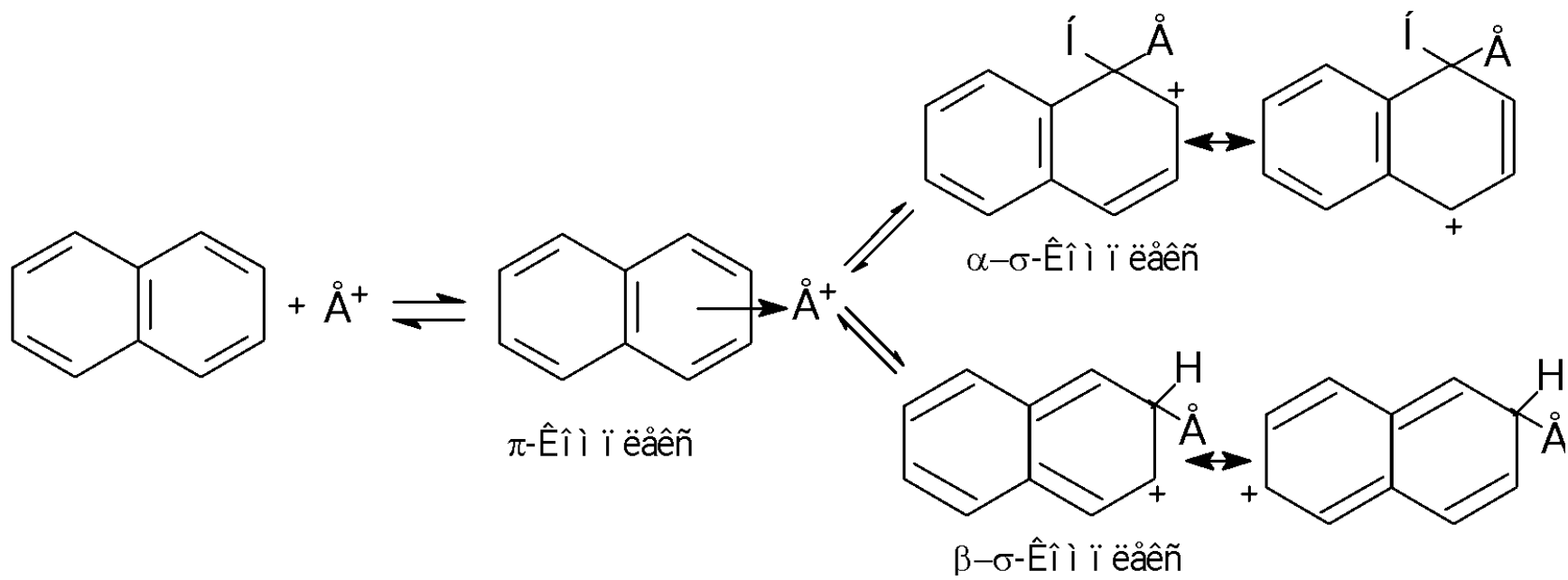
3. Реакція дієнового синтезу



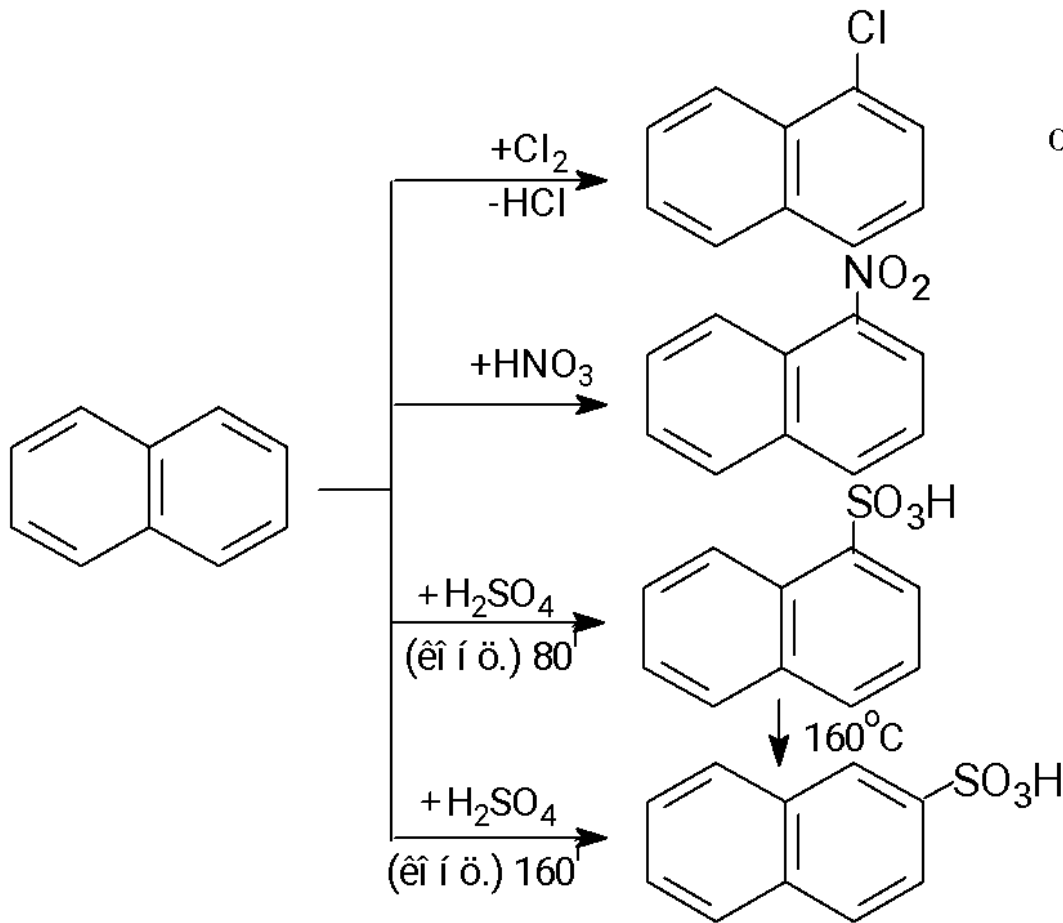
Хімічні властивості

Для нафталену характерні реакції S_E , а також реакції приєднання, які проходять легше, ніж для бензену.

Реакції заміщення протікають, переважно за участю α -вуглецевого атома. Це зв'язано з тим, що у випадку утворення α -похідного проміжний σ -комплекс стійкіший, ніж σ -комплекс за участю β -вуглецю. σ -Комплекс при α -заміщенні має ароматичну структуру, яка стабілізує позитивний заряд краще, ніж хіноїдна структура σ -комплексу у випадку β -заміщення.



1. Реакції електрофільного заміщення



1-Öëî ðí í àò òàèáí àáí
 α-Öëî ðí í àò òàèáí (5% β -öëî ðí àò òàèáí ó)

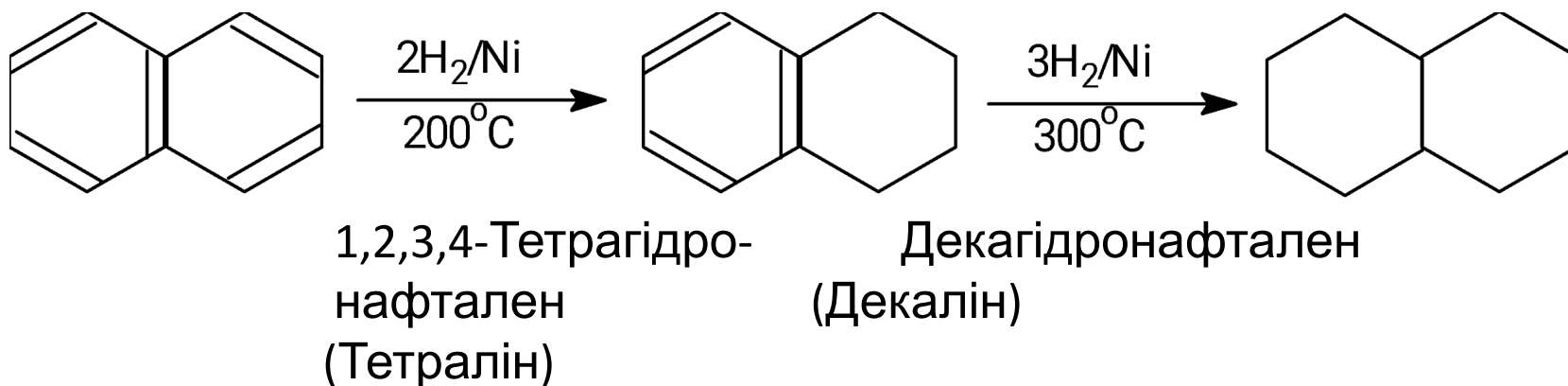
1-Í ãòðí í àò òàèáí àáí
 α-Í ãòðí í àò òàèáí

1-Í àò òàèáí ñóëüôî í í âà èèñèí òà àáí
 α-Í àò òàèáí ñóëüôî í í âà èèñèí òà

2-Í àò òàèáí ñóëüôî í í âà èèñèí òà àáí
 β-Í àò òàèáí ñóëüôî í í âà èèñèí òà

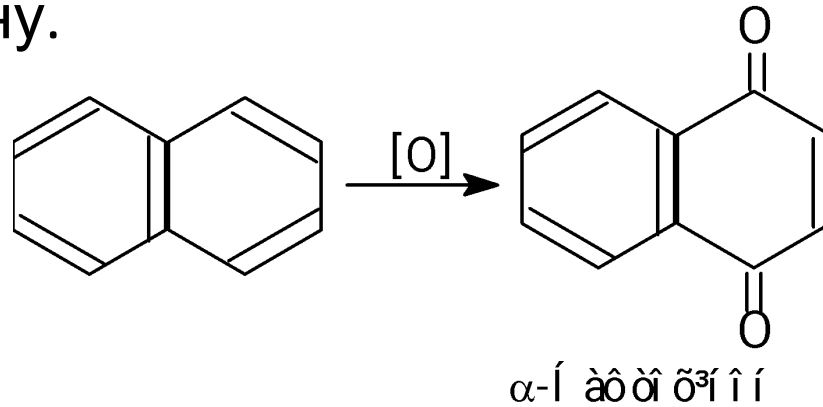
2. Реакції приєднання

Внаслідок нерівномірного розподілу π -електронної густини, нафтаген більш "ненасичений", ніж бензен і легше гідрується у присутності каталізаторів

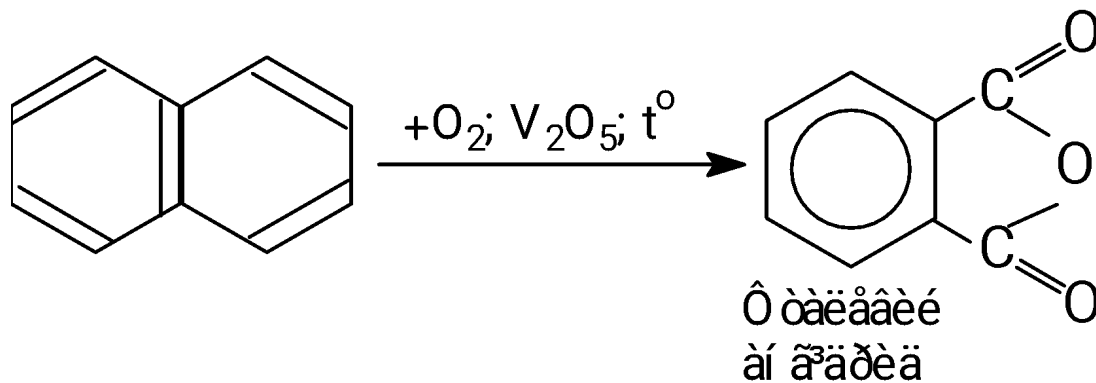


3. Реакції окиснення

Окиснення м'якими окисниками веде до утворення α -нафтохінону.

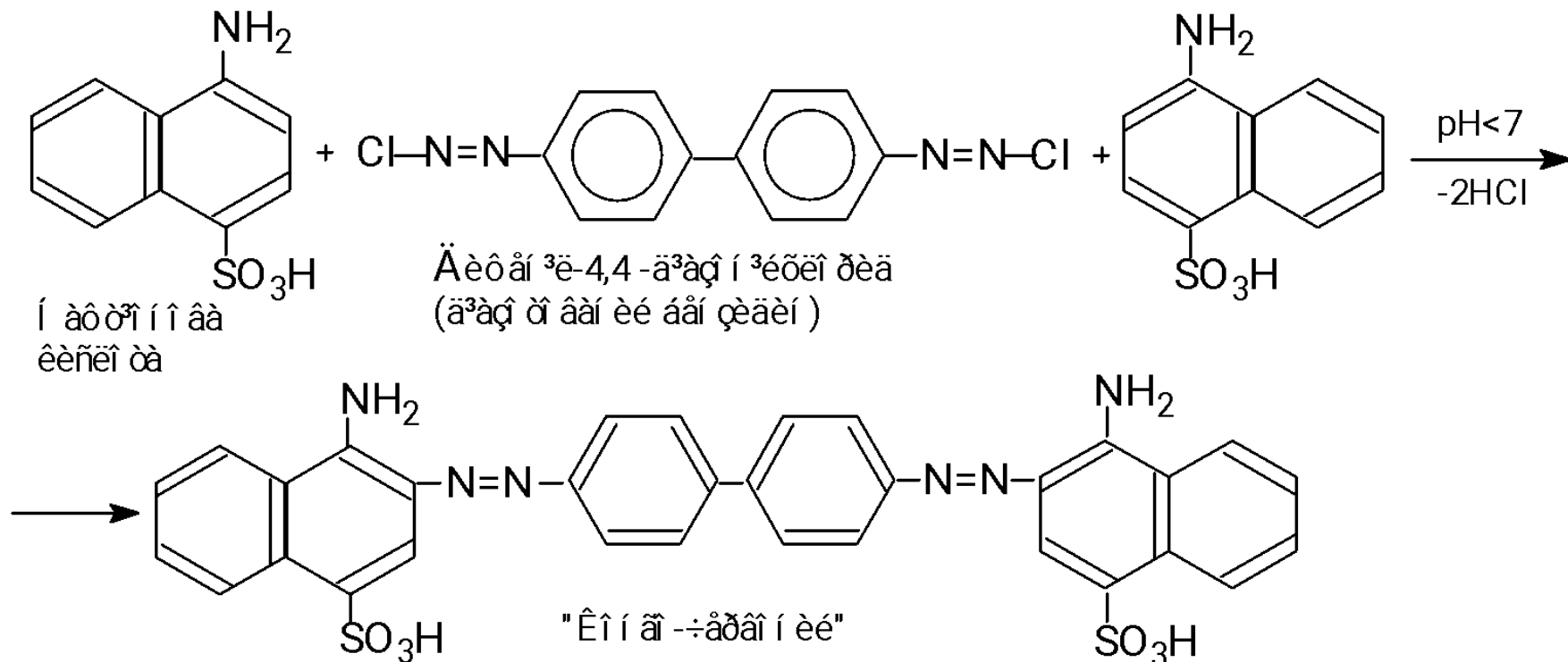


Каталітичне окиснення киснем повітря при високій температурі дає фталевий ангідрид.



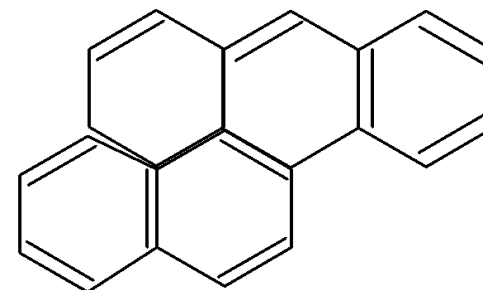
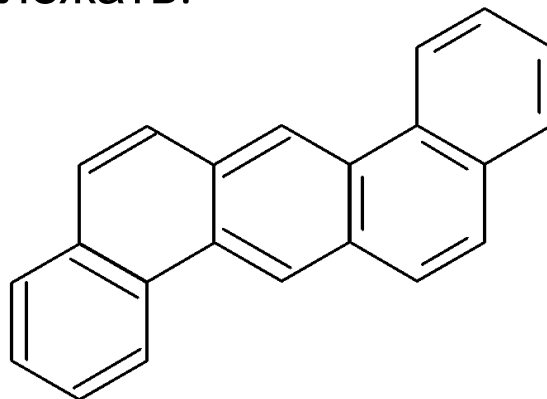
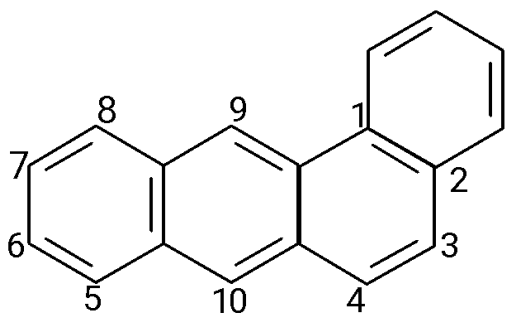
Застосування

- Нафтален застосовується для виробництва фталевого ангідриду. Декалін і тетралін використовуються як розчинники. Нафталенсульфонової кислоти і нітронафтален є вихідними речовинами для отримання багатьох барвників, наприклад, для одержання **«КОНГО-ЧЕРВОНОГО»**



Канцерогенні речовини (переконденсовані поліциклічні ариени)

- Ряд поліциклічних ариенів мають сильну фізіологічну дію. Вони викликають утворення злоякісних пухлин, головним чином, раку шкіри.
- До таких сполук належать:



- 1,2-Бензантрацен 1,2,5,6-Дибензантрацен

Бензапірен

- Ці сполуки можуть утворюватись при неповному згоранні деяких видів мотор-них палив, зокрема дизельного, в процесах термічного розкладання нафтопродуктів, коксування кам'яного вугілля, тощо, з одержанням і застосуванням таких сполук. Тому сьогодні дуже важливо контролювати викиди цих шкідливих речовин у навколишнє середовище.