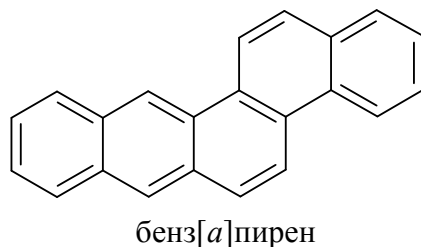


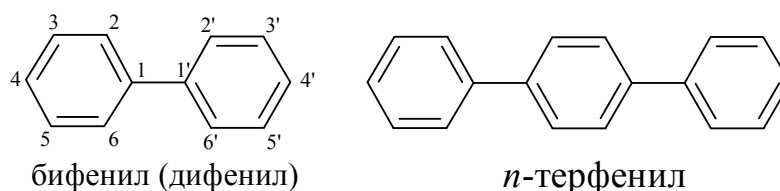
ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Соединения этого класса содержатся в каменноугольной смоле. Многие из них высокотоксичны, например бенз[*a*]пирен:

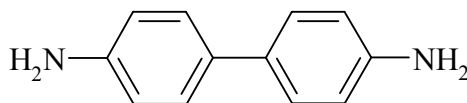


ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ КОЛЬЦАМИ

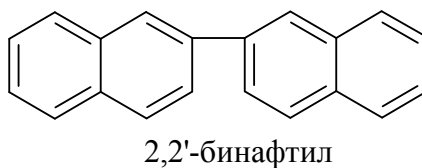
Классическими примерами являются бифенил (дифенил), терфенил, кватерфенил и пр.



Важным производным является бензидин, находящий широкое применение в производстве азокрасителей:



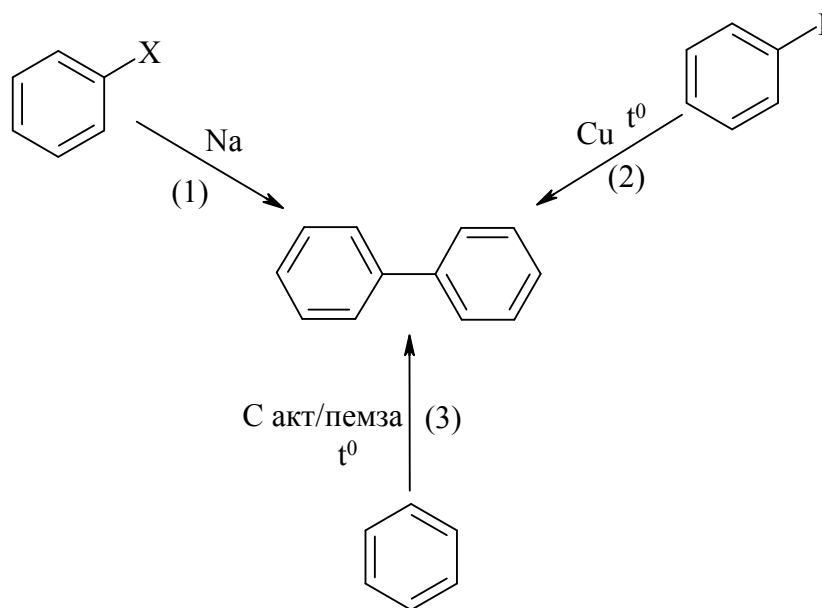
Аналогично строятся названия углеводородов, в которых таким же образом соединены конденсированные арены.



Главными способами получения дифенила являются:

1. реакция Вюрца-Виттига;

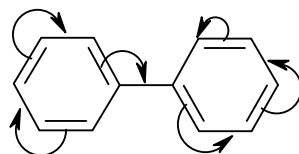
2. реакция Ульмана;
3. димеризация бензола на пемзе в присутствии активированного угля.



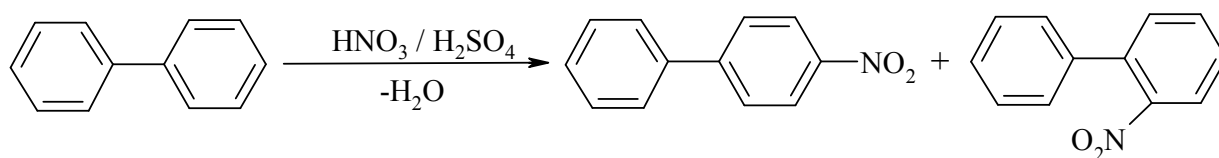
Электронное и пространственное строение дифенила.

Химические свойства

Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, молекула бифенила не является плоской. Установлено, что плоскость одного бензольного кольца отклонена от плоскости другого бензольного кольца на угол 45° (в результате чего снимается вандерваальсово отталкивание *орто*-водородных атомов). Это в определенной мере снижает степень перекрывания негибридных p -орбиталей, но тем не менее π, π -сопряжение между бензольными кольцами в бифениле все равно присутствует:



Химические свойства дифенила аналогичны свойствам моноядерных аренов, то есть для них типичны реакции электрофильного ароматического замещения, идущие в положения 2- и 4-:

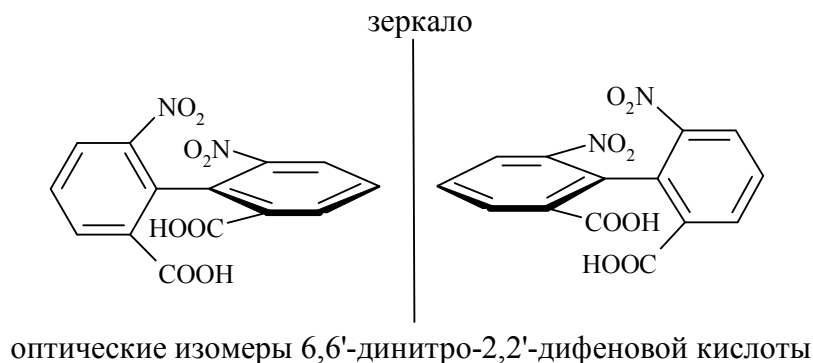


В реакциях электрофильного замещения бифенил оказывается более реакционноспособным, чем бензол. Это обусловлено более эффективной стабилизацией образующегося σ -комплекса бифенила за счет участия в делокализации положительного заряда второго бензольного кольца.

При рассмотрении реакций электрофильного замещения у монозамещенных бифенилов важно учитывать следующее. Если в одном из колец находится электроноакцепторный заместитель, то замещению преимущественно подвергается более электронообеспеченное второе бензольное кольцо. Если же в одном из колец находится электронодонорный заместитель, то замещение возможно по обоим бензольным кольцам.

Понятие атропоизомерии на примере замещенных производных дифенила

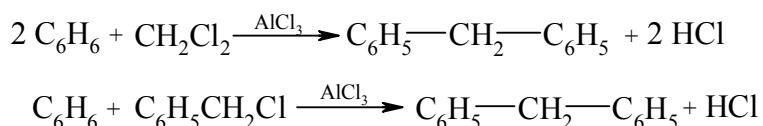
В ряду *o*, *o'*-замещенных дифеновых кислот возможна оптическая изомерия, обусловленная тем, что оба кольца благодаря несвязным взаимодействиям между заместителями лежат в разных плоскостях и свободного вращения вокруг С–С-связей невозможно, т.е. повороту мешают «задевающие» друг друга группы, расположенные в *орто*-положениях обоих колец.



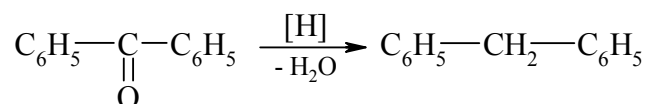
Молекулы подобного строения не имеют плоского строения, поэтому при несимметричном замещении возможно появление энантиомеров. Такой вид стереоизомерии, связанный с невозможностью поворота называется *атропизомерией*.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ

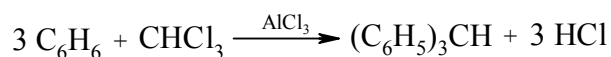
Дифенилметан получают алкилированием по Фриделю-Крафтсу двумя способами, используя в качестве алкилирующих агентов CH_2Cl_2 или PhCH_2Cl :



Гомологи дифенилметана получают аналогичным образом. Другой подход к синтезу дифенилметана и его производных заключается в восстановлении бензофенона или замещенного бензофенона:



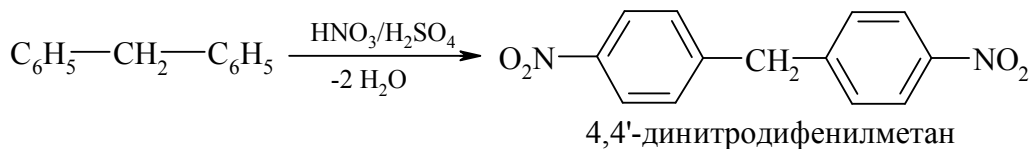
Трифенилметан, как и дифенилметан, получают путем алкилирования по Фриделю-Крафтсу, используя хлороформ в качестве алкилирующего агента:



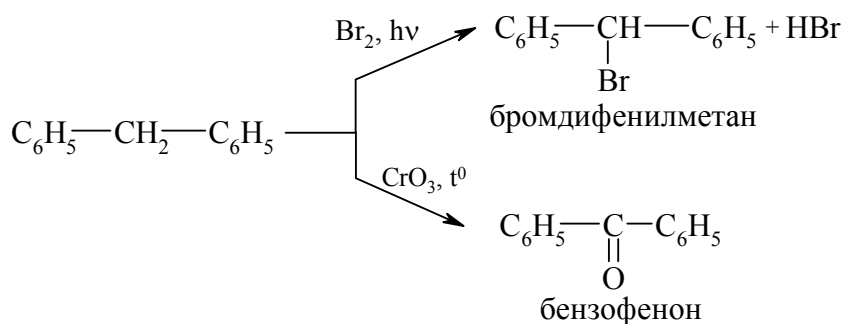
Химические свойства

В дифенилметане и трифенилметане бензольные кольца изолированы и между ними нет сопряжения. По своей реакционной способности в реакциях электрофильного замещения эти соединения напоминают толуол. Для дифенилметана преимущественно, а для трифенилметана исключительно элек-

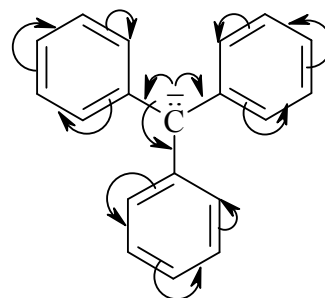
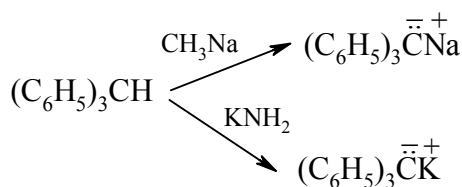
трофильное замещение осуществляется в *n*-положение к метиленовой или метиновой группе. Такая ориентация определяется пространственными факторами (экранированием *орто*-положений соседними бензольными кольцами).



Метиленовая группа в дифенилметане и метиновая группа в трифенилметане легко подвергается реакциям радикального галогенирования. Метиленовая группа также может быть легко окислена в карбонильную с образованием бензофенона:

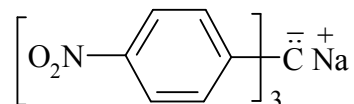


Благодаря эффективной делокализации отрицательного заряда в трифенилметильном анионе, трифенилметан способен проявлять СН-кислотные свойства при взаимодействии с сильными основаниями:

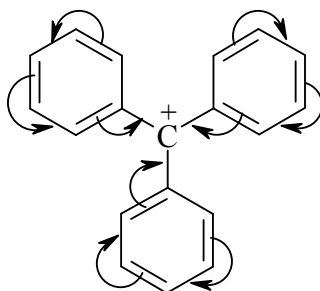


Полученные соли гидролитически крайне не устойчивы и в присутствии влаги сразу же подвергаются гидролизу с образованием исходного трифенилметана.

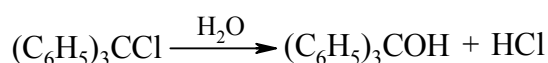
Стабильность трифенилметильного аниона существенно возрастает при введении в *n*-положения бензольных колец сильных электроноакцепторных заместителей. Так, например, три(*n*-нитрофенил)метил натрий можно выделить в свободном виде:



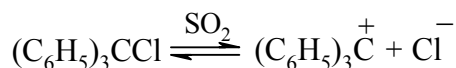
Логично предположить, что трифенилметильный катион также окажется сравнительно устойчивым.



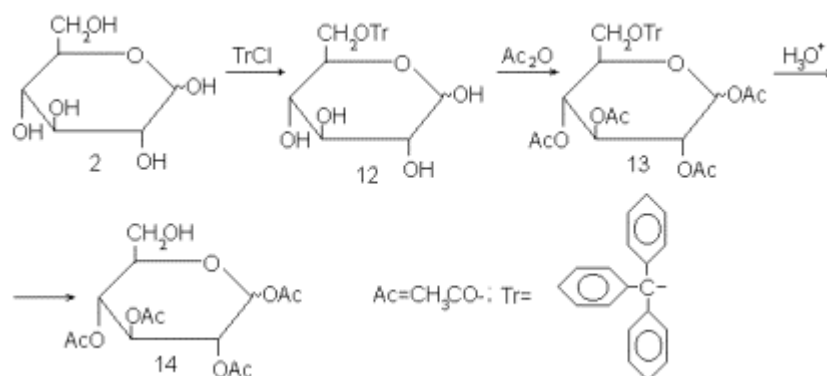
Опытным путем установлено, что в трифенилхлорметане связь С–Сl обладает высокой подвижностью, что обуславливает протекание гидролиза этого соединения при действии воды:



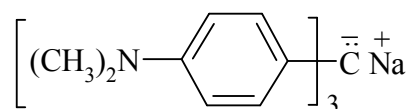
Было показано, что в растворе жидкого диоксида серы трифенилхлорметан проявляет свойства электролита и диссоциирует на ионы по следующей схеме:



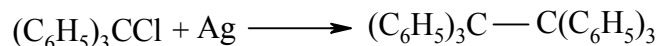
Трифенилхлорметан (третилхлорид) является превосходным тритилирующим агентом и широко используется для тритилирования первичных спиртовых гидроксидов в сахарах:



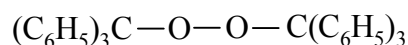
Наличие эффективных электронодонорных заместителей, расположенных в *o*- или *n*- положениях в кольце, способствует дополнительной стабилизации трифенилметильного катиона. Примером может служить краситель, относящийся к трифенилметановому ряду – три(*n*-*N,N*-диметиламинофенил)-хлорметан или катион кристаллического фиолетового:



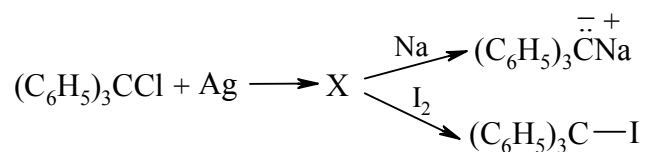
В 1900 году Гомбергом с сотрудниками были предприняты попытки осуществить синтез гексафенилэтана по следующей схеме:



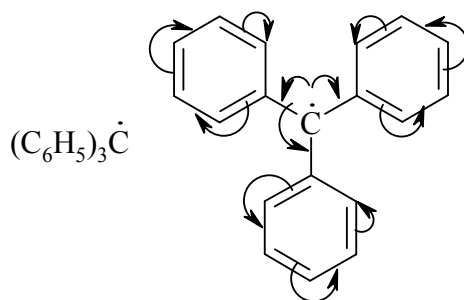
Но вместо этого ими был получен другой продукт – перекись трифенилметила:



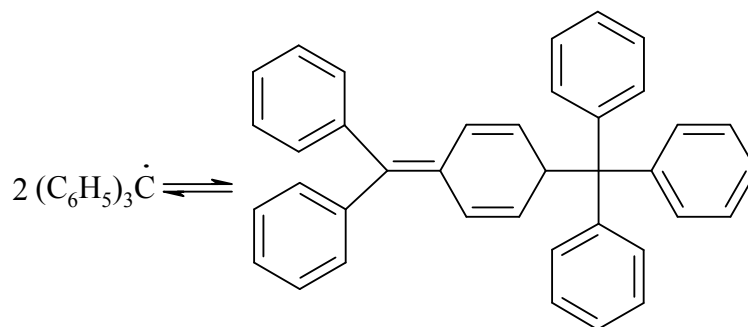
После исключения воздушной среды из зоны реакции ими было получено соединение **X**, которое легко образовывало с иодом трифенилметилюрид, а с натрием – трифенилметилнатрий:



Позже была выдвинута версия, что соединением **X** является сравнительно устойчивый трифенилметильный радикал:



Однако данные ЯМР спектроскопии указывали на образование димерного продукта реакции, который, однако, не соответствовал гексафенилэтану. Вскоре была окончательно установлена структура продукта X:

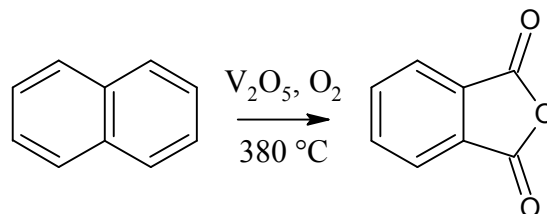


Таким образом, можно утверждать, что трифенилметановая система является уникальной в своем роде. Благодаря эффективному сопряжению она способна оказывать весьма заметное стабилизирующее влияние как на радикалы, так и на ионы, причем стабилизационный эффект может быть значительно усилен при введении соответствующих заместителей в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца.

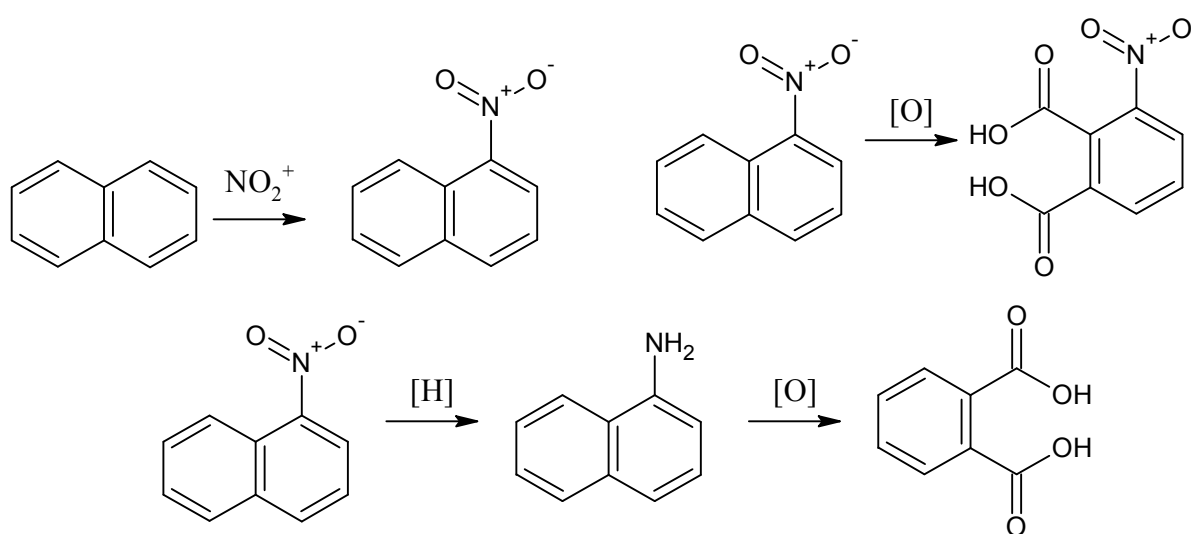
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Простейшим из ароматических углеводородов, содержащих конденсированную систему бензольных ядер, является нафталин. Он получается термическим разложением нефтей и выделяется из каменноугольной смолы. Для доказательства его строения используют реакции окисления и восстановления.

Окисление нафталина кислородом воздуха в присутствии оксида ванадия (V) до ангидрида фталевой кислоты протекает легче, чем окисление бензола и доказывает, что его молекула содержит, по крайней мере, одно бензольное кольцо:

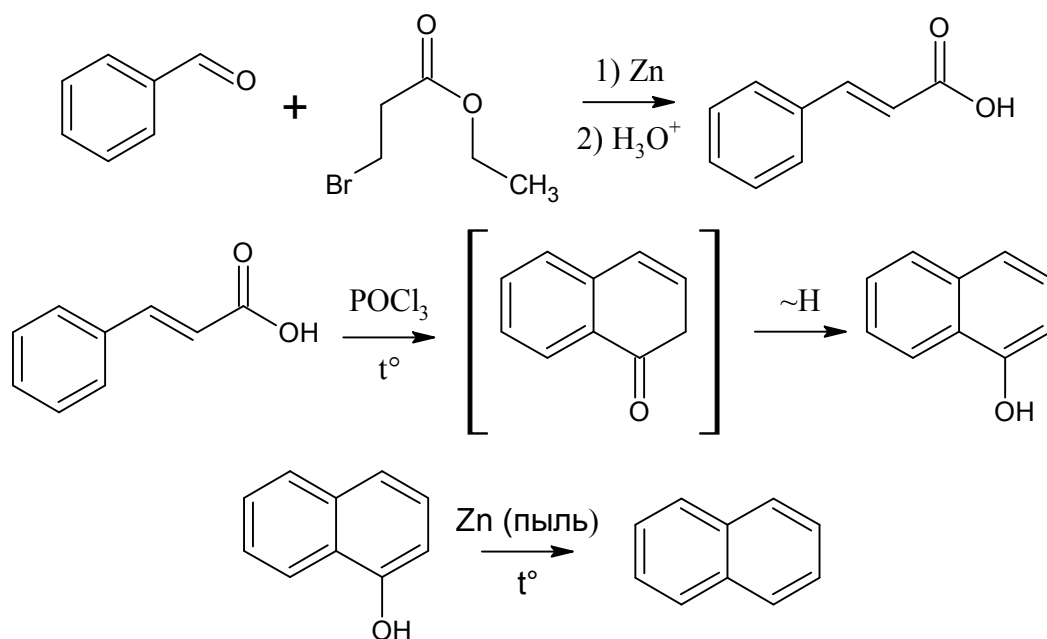


Доказательство наличия двух бензольных колец в ядре нафталина основано на том, что введение электронодонорного или электроноакцепторного заместителя в одно из них делает это кольцо, соответственно, менее или более устойчивым к окислению, чем незамещенное кольцо. Приведенная ниже схема иллюстрирует сказанное:



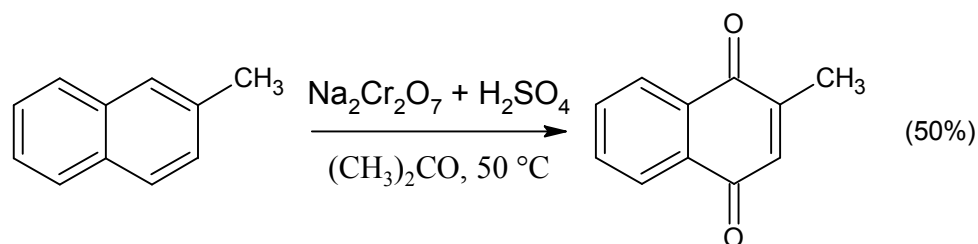
Таким образом, в нитронафталине отгорело незамещенное бензольное кольцо и сохранилось замещенное, а в аминафталине – окислилось замещенное и осталось незатронутым незамещенное. Отсюда следует, что молекула нафталина содержит два бензольных ядра. При этом окислению подвергается преимущественно то кольцо, которое богаче электронной плотностью.

Окончательно строение нафталина было доказано синтезом:

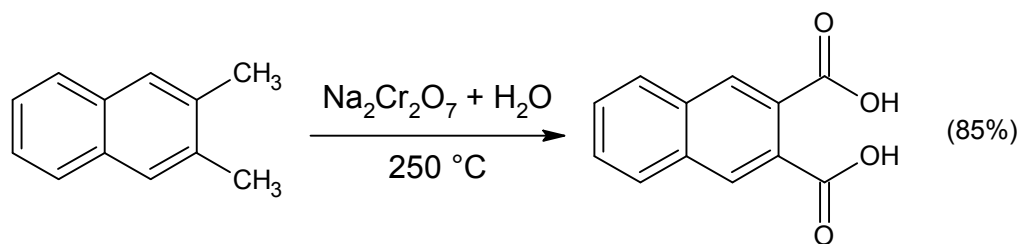


Специфической особенностью ароматических ядер нафталина и антрацена является сравнительная (с бензолом) легкость протекания реакций, сопровождающихся окончательным или временным нарушением ароматичности одного из бензольных ядер (окисление, гидрирование, взаимодействие со щелочными металлами, реакции присоединения, а также электрофильного и нуклеофильного замещения).

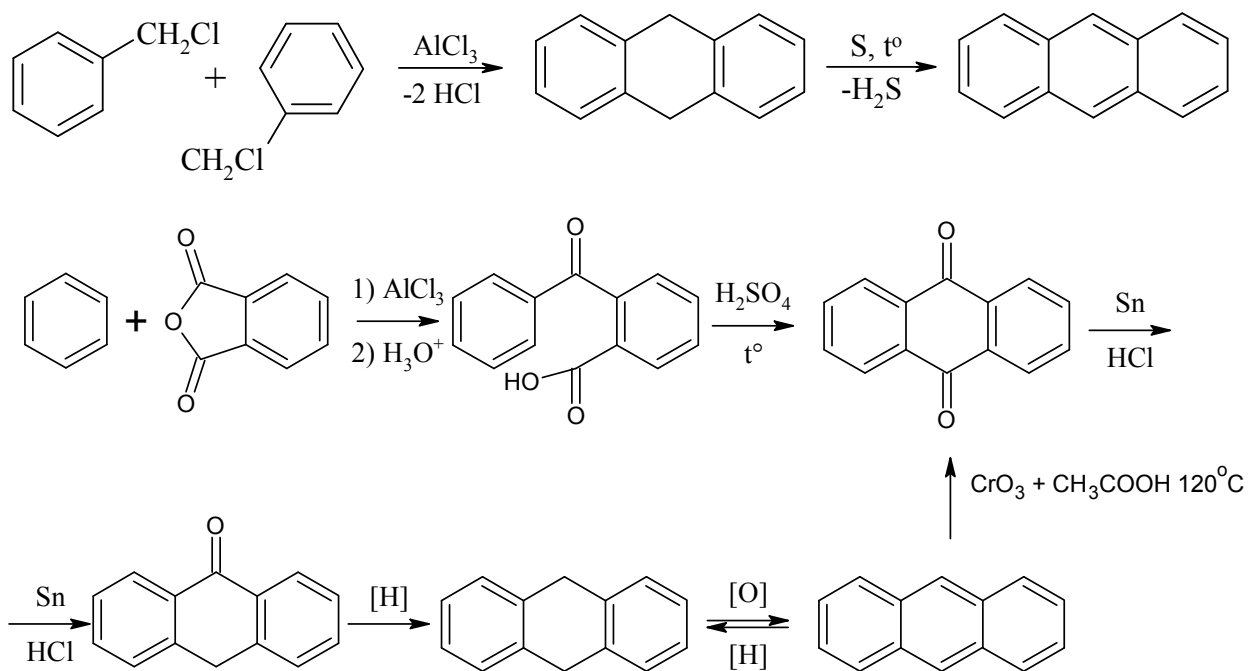
Эта закономерность подтверждается также результатами окисления алкилнафталинов, которые, в отличие от алкилбензолов, при окислении хромовой смесью в ацетоне претерпевают окисление не боковых цепей, а ароматического ядра с образованием соответствующих нафтохинонов:



В то же время действие дихромата натрия в нейтральной водной среде направляется не на ароматическое ядро, а на боковые цепи. Реакцию проводят в автоклаве при высоких температурах.



Строение антрацена было доказано синтезом из бензола и его производных:

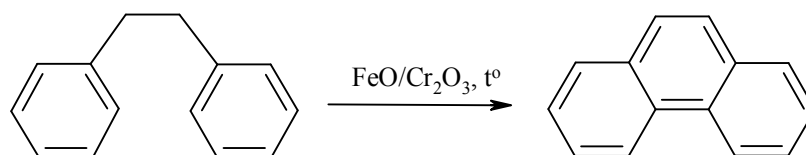


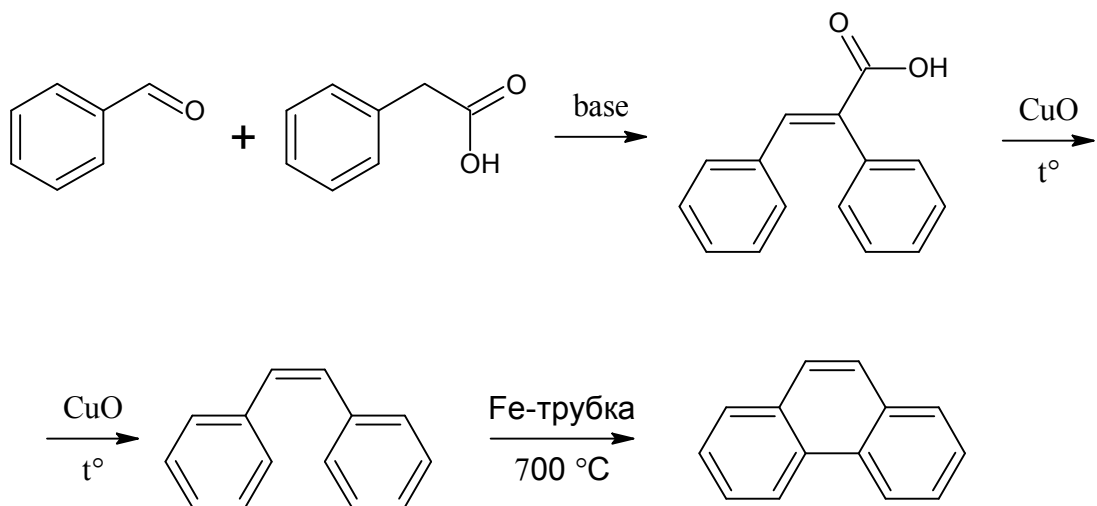
Практическое использование антрацена связано главным образом с получением из него антрахинона, являющегося исходным веществом в синтезе красителей.

Ароматическое ядро фенантрена, как и антрацена, состоит из трех конденсированных бензольных ядер, но расположены эти ядра не линейно, как в антраcene, а ангулярно.

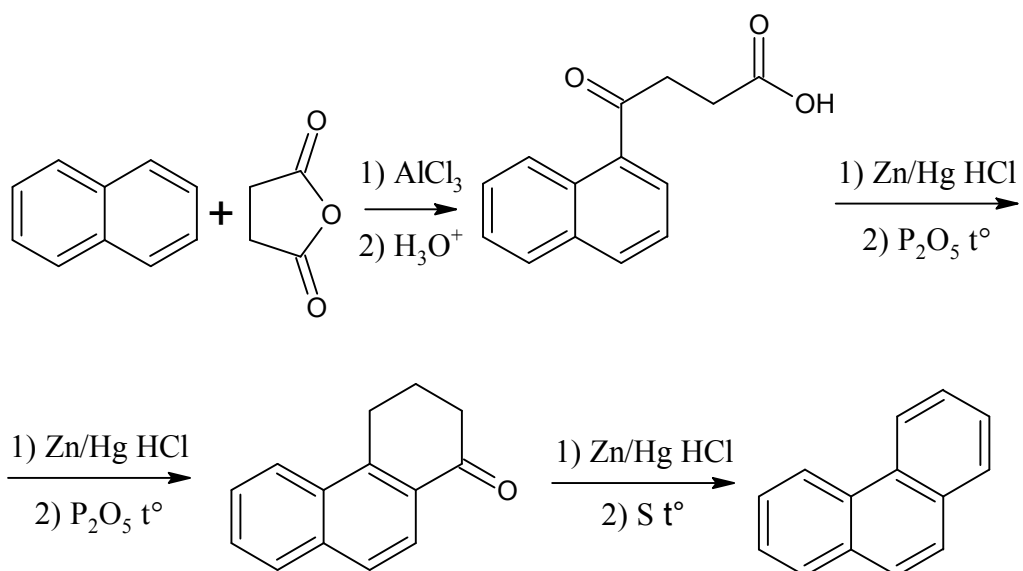
Строение фенантрена доказано многочисленными независимыми синтeзами.

Из производных бензола:

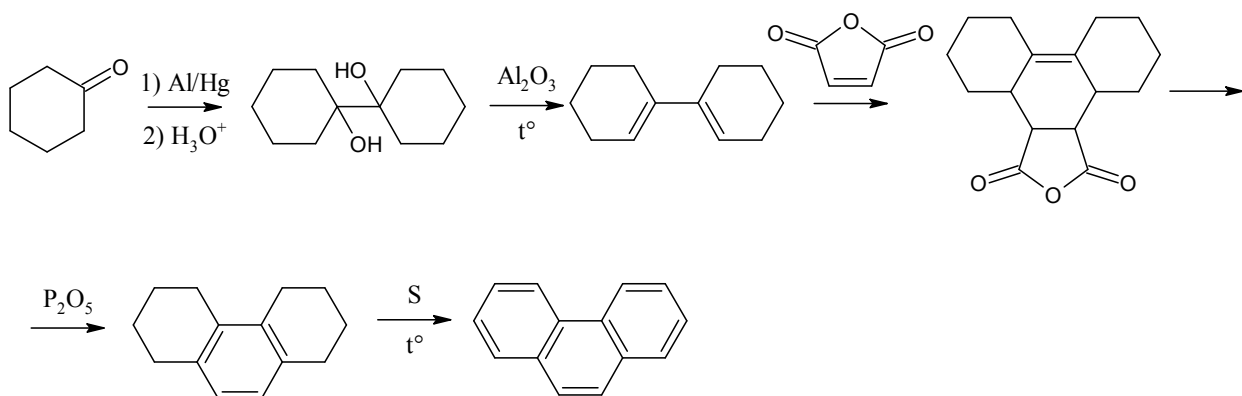




Из нафталина:



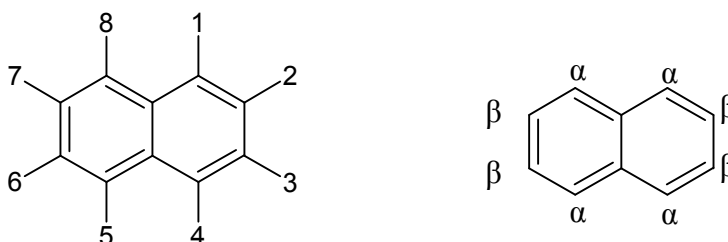
Из неароматических соединений:



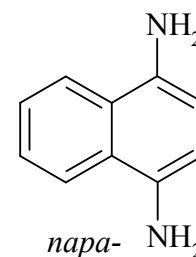
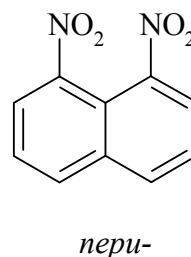
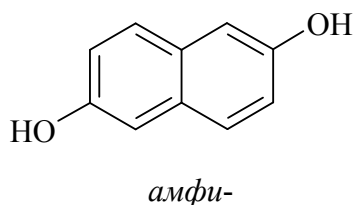
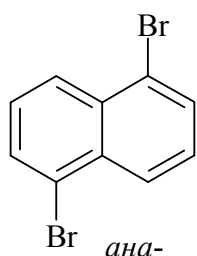
Фенантрен и его производные до настоящего времени не нашли широкого практического применения. В то же время соединения, содержащие частично или полностью гидрированный скелет фенантрена, распространены в животном и растительном мире (смоляные кислоты, стероиды, некоторые алкалоиды).

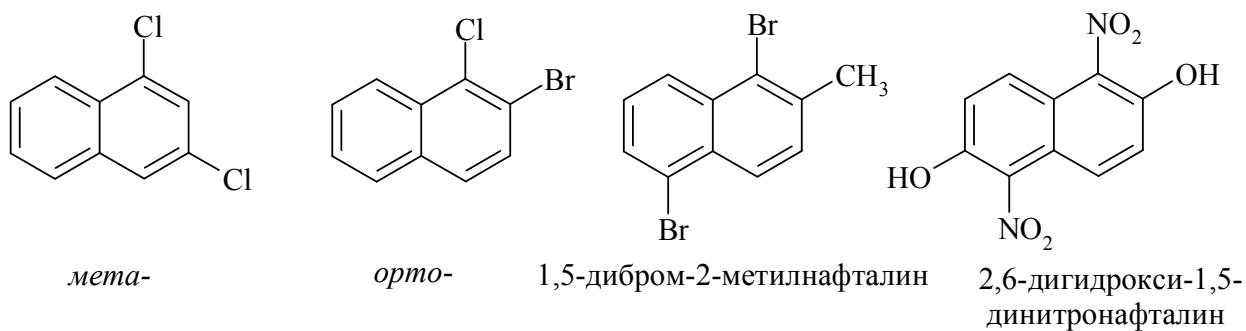
Номенклатура конденсированных аренов

При наименовании соединений ряда нафталина положение заместителей в ароматическом ядре обозначают цифрами или буквами:

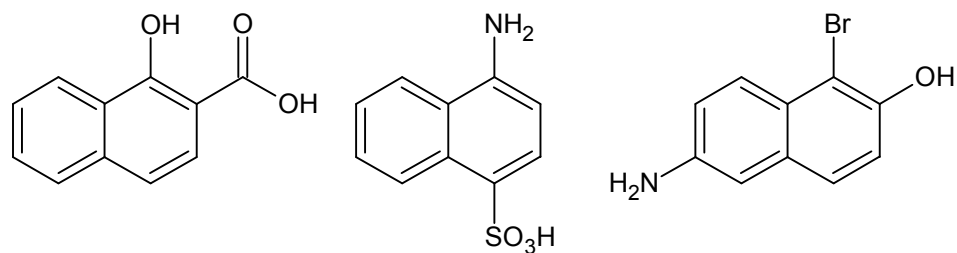


В ядре нафталина два неравноценных положения. В связи с этим для монозамещенных нафталинов с одноименными заместителями -10, а с разноименными -14. в этом случае, а также для более замещенных нафталинов положение заместителей обозначается только цифрами. В дизамещенных нафталинах для некоторых положений заместителей используют не только цифровые обозначения, но и тривиальные названия, которые, правда, применяют сравнительно редко. Так, 1,5-замещение называют *ана-*, 2,6- *амфи*; 1,8- *пери-*, 1,4- *пара-*, 1,3- *мета-* и 1,2- *орто-*:



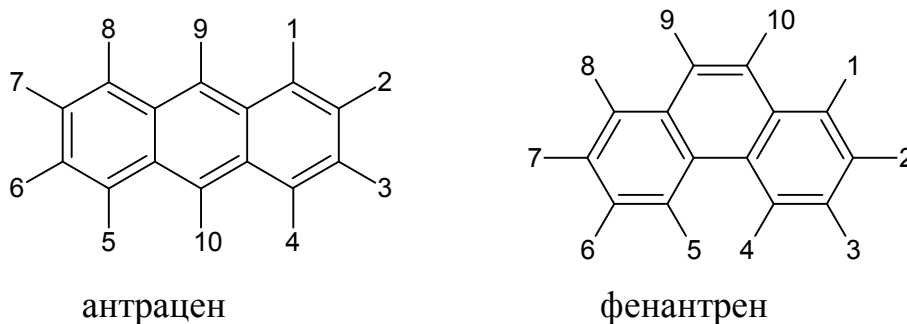


Влияние старшинства заместителей на построение наименования аром демонстрируют следующие примеры:



1-гидрокси-2-нафтойная кислота 4-амино-1-нафталин-сульфо-кислота 6-амино-1-бромнафтол-2

Положение заместителей в ядрах антрацена и фенантрена обозначаются цифрами:

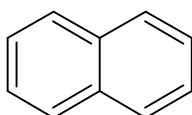


В молекуле антрацена равноценны положения 1,4,5 и 8; а также 2,3,6 и 7 (иногда обозначаются, соответственно, как α - и β -). Кроме того, равноценными являются положение 9 и 10, которые довольно часто называют мезо-положениями.

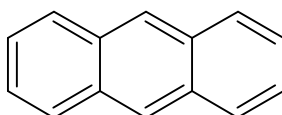
В ядре фенантрена пять пар равноценных положений: 1 и 8, 2 и 7, 3 и 6, 4 и 5, а также 9 и 10. Последние, как и в случае антрацена, называют мезо-положениями.

В соответствии со сказанным могут существовать 3 монозамещенных изомера антрацена и 5 фенантрена. Возможны 15 дизамещенных изомерных антраценов, если заместители одинаковые, и более 20, если они разные. При переходе к фенантрелю эти цифры существенно возрастают.

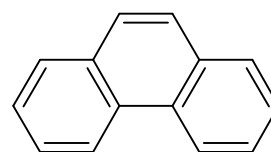
Общая оценка реакционной способности



нафталин



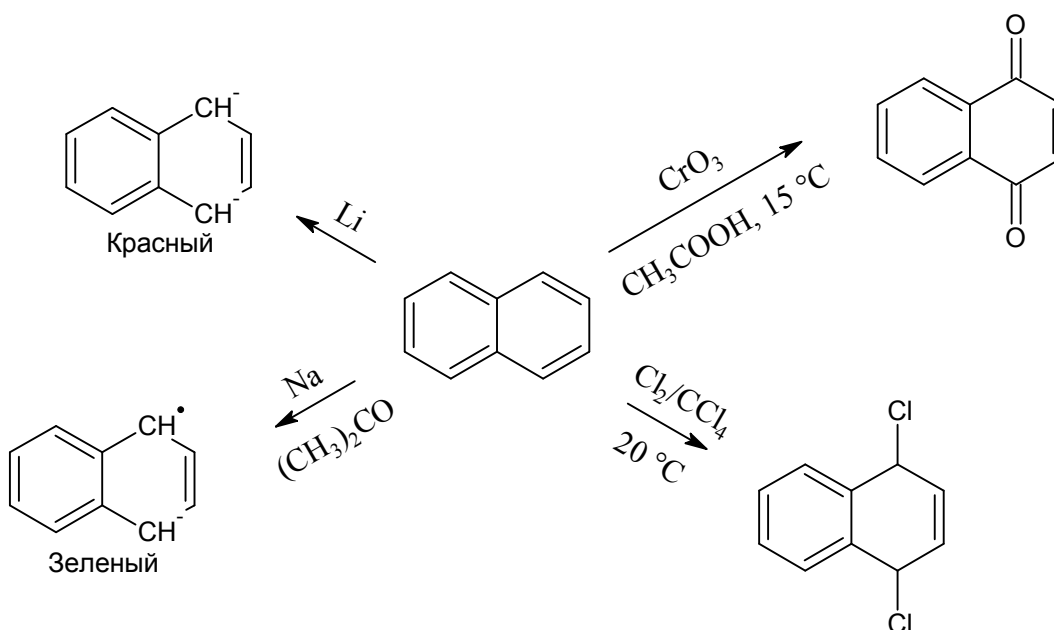
антрацен

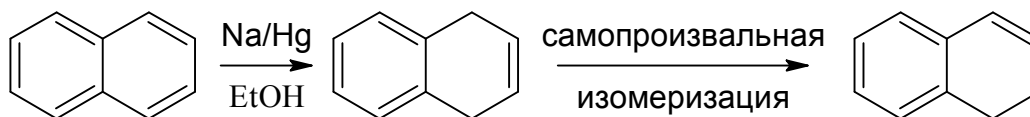


фенантрен

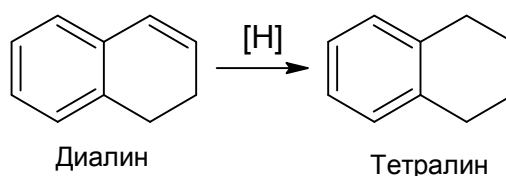
Эти соединения проявляют ряд специфических свойств. Рассмотрим их с тех же позиций, что и свойства самого бензола.

В нафталине ненасыщенность выражена более ярко, чем в бензоле: он легче окисляется, легче вступает в реакции присоединения. Так, например, в отличие от бензола он окисляется триоксидом хрома в уксусной кислоте, присоединяет в темноте хлор, дает анион-радикал или дианион при обработке щелочными металлами, восстанавливается амальгамой натрия в спирте:

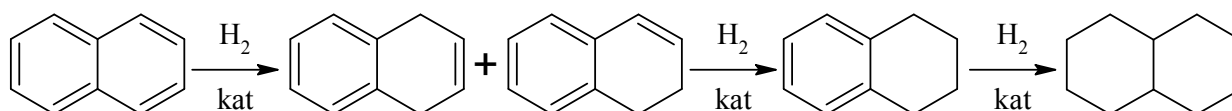




Соединения I и II называют диалинами. Диалин II как соединение с сопряженными π - связями может быть восстановлен водородом в момент выделения в тетрагидронафталин, именуемый тетралином:



При каталитическом гидрировании нафталина вначале гидрируется одно бензольное ядро- образуются диалины и тетралин, а потом уже другое, что приводит, в конечном счете, к образованию декагидронафталина, получившему название декалин:

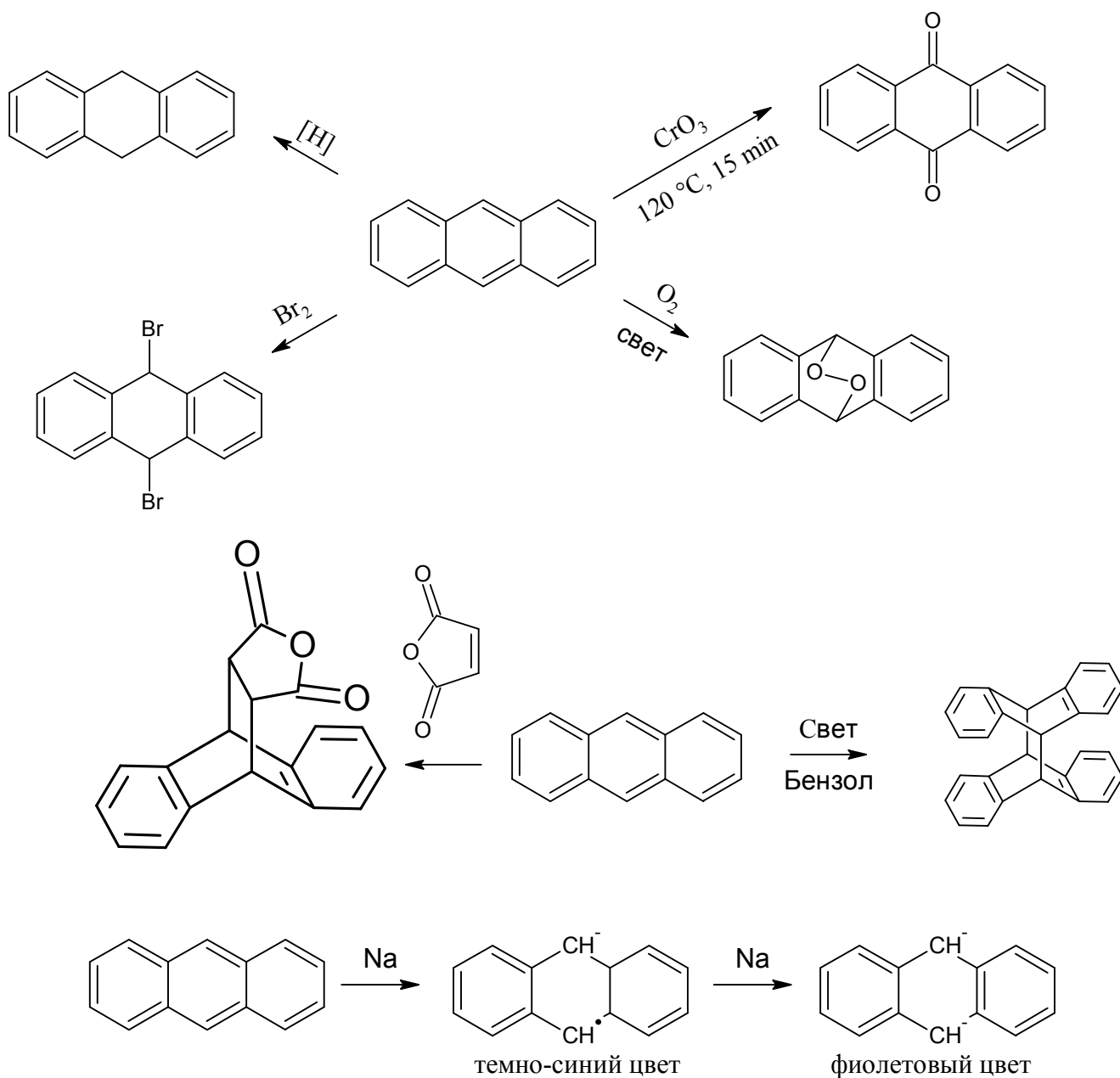


Энергия стабилизации нафталина, определенная, как и в случае бензола, из теплот гидрирования и сгорания, составляет 255 кДж\моль, т.е. меньше, чем для двух изолированных бензольных ядер ($150 \text{ кДж\моль} \times 2 = 300 \text{ кДж\моль}$). Отсюда следует, что переход от нафталина к продуктам его окисления или присоединения, при котором одно из бензольных ядер сохраняется, будет сопровождаться потерей не 150 кДж\моль энергии, как в случае бензола, а лишь 105 кДж\моль ($255 - 150 \text{ кДж\моль} = 105 \text{ кДж\моль}$).

Это, очевидно, и является причиной повышенной по сравнению с бензолом реакционной способности нафталина, а также последовательности протекания гидрирования (бензольные ядра гидрируются последовательно, а не оба одновременно).

Еще более высокой реакционной способностью, чем нафталин, обладает другой углеводород с конденсированной системой бензольных ядер – ан-

трацен. Так, он количественно окисляется триоксидом хрома в уксусной кислоте, легко присоединяет I моль хлора или брома, при восстановлении водородом в момент выделения дает дигидропроизводное, при контакте с кислородом и облучении переходит в пероксид, при облучении в бензоле димеризуется, при обработке натрием образует анионрадикал или дианион, вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом:

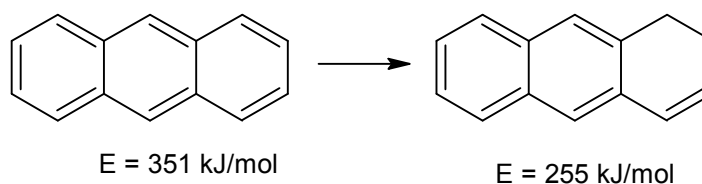


Приведенные реакции показывают, что во всех случаях атака реагентов происходит по центральному бензольному ядру, а периферийные бензольные ядра сохраняются. Подобная закономерность может быть объяснена, как и в

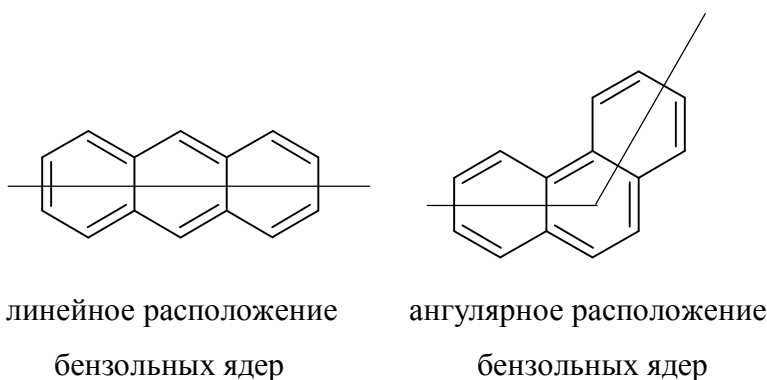
случае нафталина, измерениями в энергии стабилизации системы антрацена в результате превращения.

Энергия стабилизации антрацена, как следует из результатов определения теплот его гидрирования и сгорания, составляет 351 кДж\моль. В продуктах описанных выше реакций сохраняются два бензольных ядра, энергия стабилизации которых составляет 300 кДж\моль (150 кДж\моль × 2). Следовательно, во всех описанных случаях потери в энергии стабилизации составляли 50 кДж\моль (351 – 300 кДж\моль), т.е. в три раза меньше, чем в реакциях с нафталином.

Важно отметить, что при участии в описанных реакциях периферийных бензольных ядер антрацена потери в энергии стабилизации были бы существенно большими. Так, если бы присоединение к антрацену шло подобным образом, сохранялась бы система нафталина с ее энергией стабилизации в 255 кДж\моль и потеря составила бы 96 кДж\моль (351 – 255 кДж\моль).



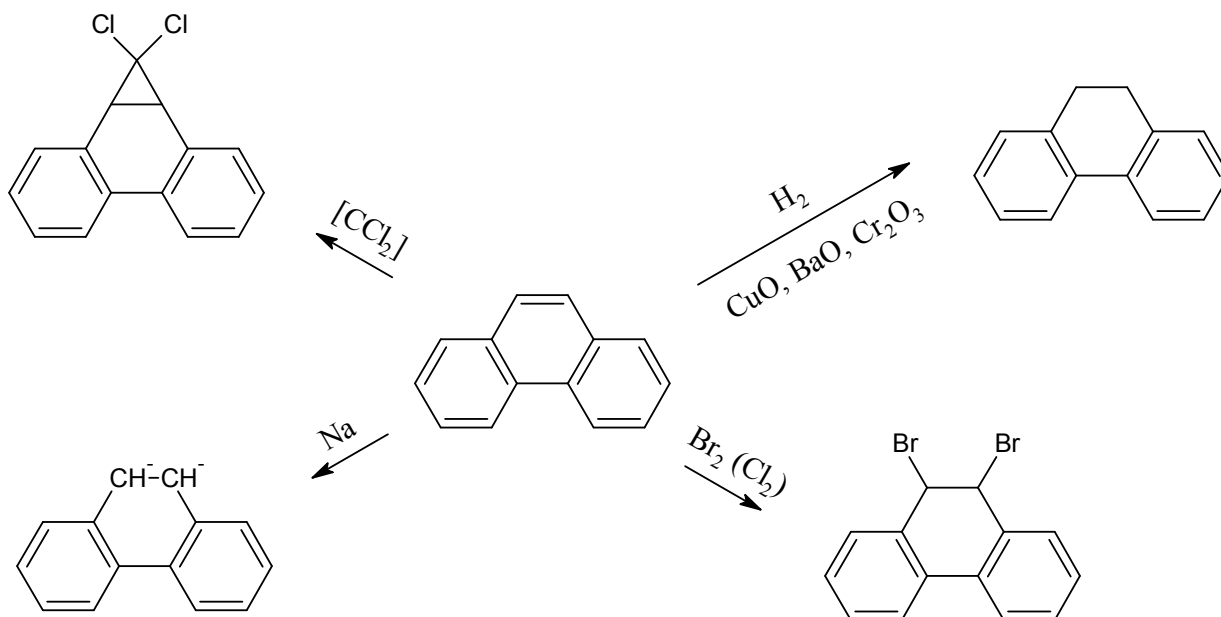
Другая система с тремя конденсированными бензольными ядрами – фенантрен. Он изомерен антрацену и отличается от него взаимным расположением бензольных ядер: в молекуле антрацена они расположены линейно, а в молекуле фенантрена – ангулярно:



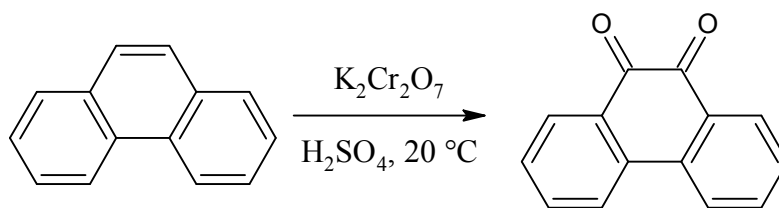
Интересно отметить, что в случае антрацена и фенантрена изображение структур с локализованными двойными связями в известной мере отражает

особенности их химического поведения: первый во многих реакциях ведет себя как сопряженный диен, а второй – как алкен.

Действительно, для фенантрена характерны реакции присоединения по центральному бензольному ядру: он гидрируется на не слишком активных катализаторах до дигидропроизводного, присоединяет 1 моль брома или хлора, а также дихлоркарбен, дает дианион при восстановлении щелочными металлами:



Окисляется он существенно труднее антрацена: при этом также затрагивается центральное бензольное ядро:

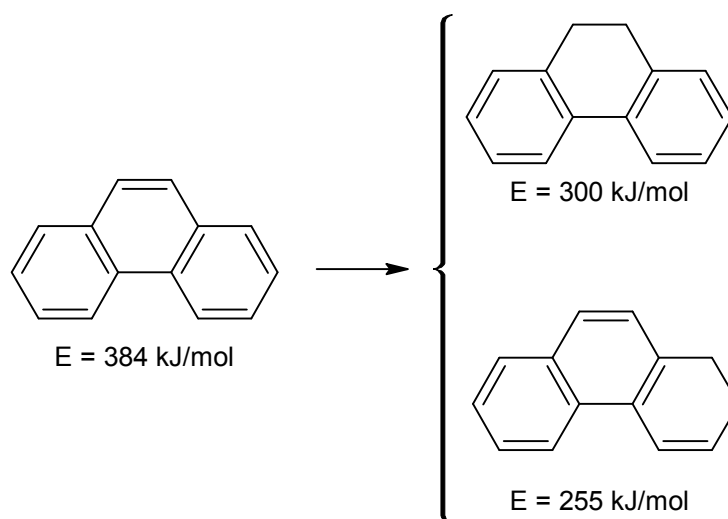


9,10-фенантренхинон

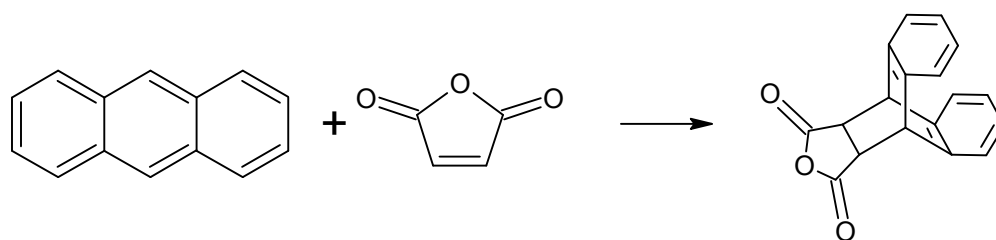
Фенантрен несколько более устойчив по сравнению с антраценом к действию электрофильных агентов. Этот факт, а также четкая направленность действия последних (на центральное бензольное ядро) могут быть объяснены, как и в описанных выше случаях, потерями в энергии стабилизации в результате реакции.

Энергия стабилизации фенантрена составляет 385 кДж\моль. При реакциях с участием центрального бензольного ядра сохраняются два периферийных ядра с их энергией стабилизации 300 кДж\моль (150 кДж\моль×2) и потери составляют 85 кДж\моль (385-300 кДж\моль), т.е. больше, чем в случае антрацена (50 кДж\моль), который по этой причине легче вступает в соответствующие реакции.

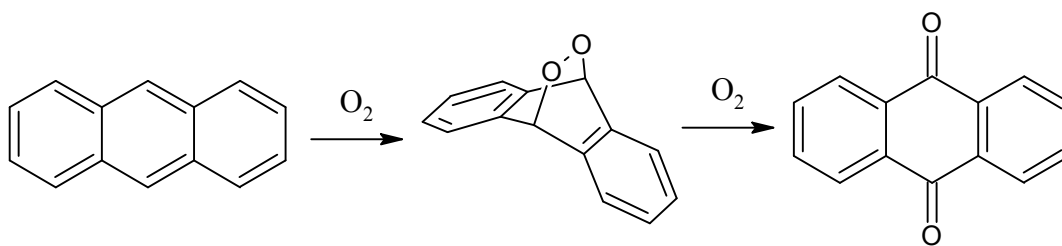
В то же время реакции по одному из периферийных ядер привели бы к сохранению системы нафталина, и потери в энергии стабилизации составили бы 130 кДж\моль (385-255 кДж\моль) вместо 84 кДж\моль.



Своеобразно присоединение активных диенофилов (соединений с активированной двойной связью), когда антрацен вступает в качестве сопряженного диена:



Антрацен весьма легко окисляется. Первичным продуктом окисления кислородом при освещении является нестабильный фотооксид:



Конечным продуктом окисления является 9,10- антрахинон. Это же соединение образуется при окислении антрацена другими окислителями.

Все химические свойства антрацена свидетельствуют о том, что это соединение во многом значительно отличается от нафталина и тем более бензола. Доминируют реакции присоединения, сильно уменьшена тенденция регенерировать в реакциях сопряженную систему антрацена.

Реакции электрофильного замещения

Как уже было показано, реакции конденсированных бензольных систем-нафталина, антрацена и фенантрена, сопровождающиеся частичным нарушением ароматической системы (реакции присоединения и окисления), протекают с меньшими потерями в энергии стабилизации, чем систем с изолированными бензольными ядрами. Реакции электрофильного замещения на стадии образования σ -комплекса также сопровождаются нарушением ароматической системы.

В связи с этим естественно предположить, что они будут подчиняться той же закономерности, т.е. протекать с участием 9,10-положений антрацена и фенантрена и осуществляться легче, чем для бензола и систем с изолированными бензольными ядрами.

Напомним, что потери в энергии стабилизации при нарушении ароматической системы в одном бензольном ядре составляют (кДж\моль):

Бензол	150
Нафталин	105
Центральные ядра:	
антрацена	50

фенантрена 84

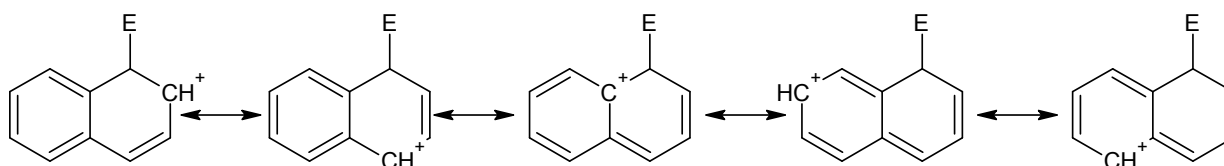
Периферийные ядра:

антрацена 96

фенантрена 130

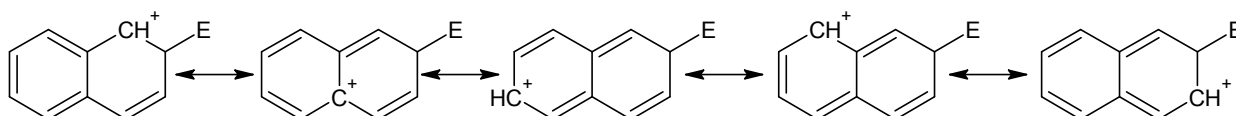
Для нафталина потеря в энергии стабилизации при образовании σ -комплекса будет одинаковой при атаке электрофила как по α -, так и по β -положению. Как же оценить, какое направление реакции должно быть предпочтительным? Ранее уже отмечалось, что атомы углерода, находящиеся в α -положении нафталинового ядра, должны проявлять свойства этиленовых атомов углерода и, следовательно, в первую очередь подвергаться электрофильной атаке (см. реакции присоединения и окисления нафталина). Более высокую реакционную способность α -положений можно также объяснить, рассмотрев возможность делокализации положительного заряда в соответствующих σ -комплексах.

Электрофильная атака по α -положению:



Заметный вклад в делокализацию положительного заряда в σ -комплексе могут вносить только граничные структуры I и II, в которых ароматическая система нарушена только частично, а не структуры III –V, в которых она нарушена полностью.

Электрофильная атака по β -положению:



В этом случае заметный вклад в делокализацию положительного заряда в σ -комплексе может внести только граничная структура VI, так как в остальных структурах (VII -X) полностью нарушена ароматическая система.

В связи со сказанным становится понятным, что энергия активации для замещения в α -положение нафталинового ядра ниже на 12-17 кДж, чем для замещения в β -положение.

Как и в описанных выше реакциях окисления и присоединения, в реакциях электрофильного замещения большая реакционная способность центральных бензольных ядер в антраcene и фенантрене (т.е. 9,10- положений в них) по сравнению с периферийными легко объясняется тем, что образование соответствующих σ -комплексов требует меньших энергетических затрат (сохраняются два бензольных ядра, энергия стабилизации которых составляет 300 кДж/моль).

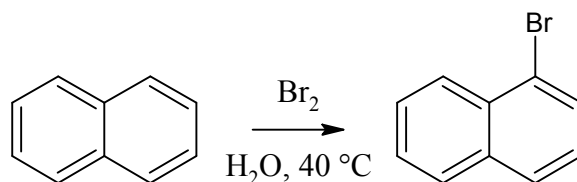
Общий характер влияния заместителей на ход электрофильного замещения в полиядерных конденсированных ароматических соединениях, естественно, тот же, что и в случае бензола. Однако, как правило, не влияние, а природа ароматической системы определяет конечный результат реакции (см.ниже).

Использование в синтезе замещенных аренов

Реакции электрофильного замещения имеют большое препаративное значение. С их помощью в ароматическое ядро могут быть введены дейтерий, галогены, нитро- и сульфогруппы.

Как уже отмечалось, реакционная способность конденсированных бензольных систем в реакциях электрофильного замещения определяется в основном строением самой ароматической системы (нафталина, антрацена и фенантрена) и должна превышать таковую с системами с изолированными бензольными ядрами.

Нафталин, например, галогенируется настолько легче бензола, что последний может служить растворителем в этой реакции. В качестве катализатора чаще всего используют воду (механизм ее каталитического действия приведен выше). В результате реакции образуется α -бромнафталин (примесь β -изомера составляет ~1%):



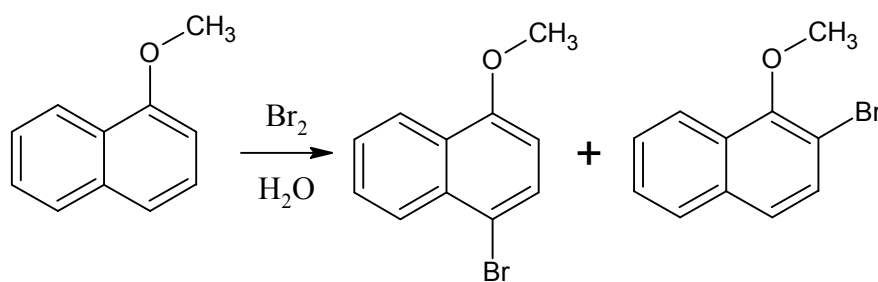
Бромирование нафталина при 500° С приводит к образованию равных количеств α - и β - бромнафталинов. По-видимому, в этом случае определяющую роль играет большая устойчивость β -изомера.

При дальнейшем бромировании монобромнафталинов образуются сложные смеси дигалогенидов. Это объясняется тем, что дизамещенные нафталины могут существовать в виде 10 изомеров.

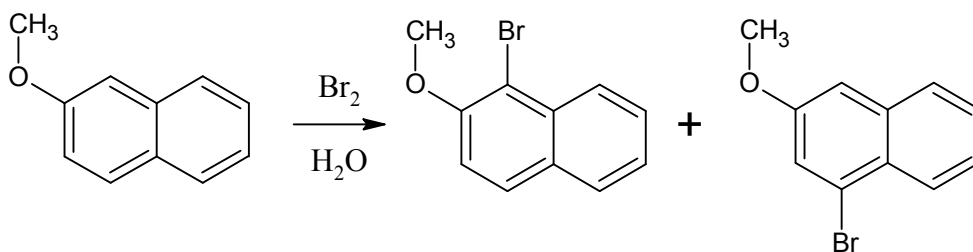
Аналогично, по α -положению идет хлорирование нафталина в присутствии катализаторов.

Хлорирование нафталина в отсутствие катализаторов в неполярных растворителях при пониженной температуре дает, как уже было сказано, продукт 1,4-присоединения.

При наличии в ядре нафталина электронодонорных заместителей электрофильное замещение происходит в том кольце, которое содержит заместитель и преимущественно или исключительно по α -положениям независимо от того, в α – или β -положении это заместитель находится:



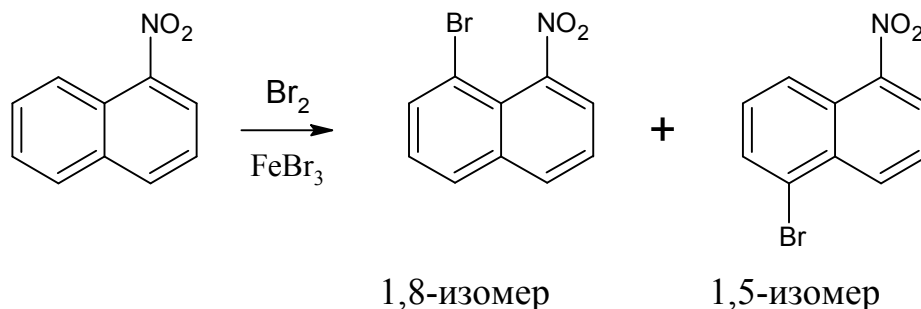
главный продукт



главный продукт

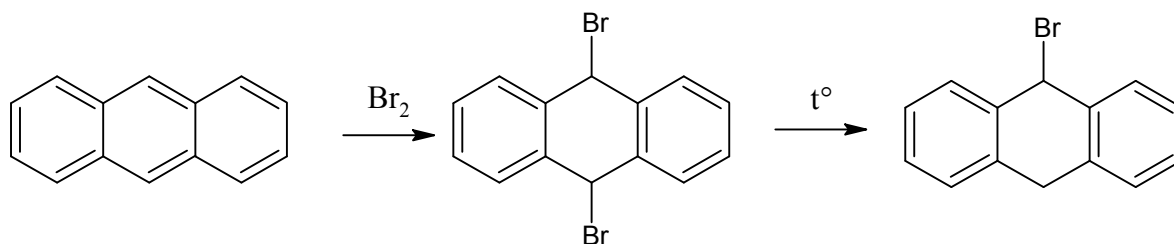
Обращает на себя внимание тот факт, что при бромировании 2-метоксинафталина ориентация метоксигруппы подавлена (влияние углеродного скелета) и вторым продуктом реакции является не 2-метокси-3-бромнафталин, а 2-метокси-4-бромнафталин.

Если нафталиновое ядро содержит электроноакцепторный заместитель, то галогенирование происходит по одному, из α -положений незамещенного бензольного кольца:

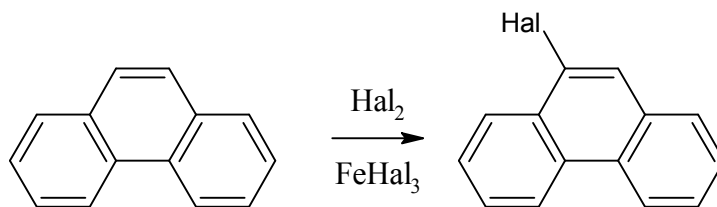


В случае антрацена и фенантрена большая часть реакций электрофильного замещения идет сравнительно легко (существенно легче, чем в случае бензола) и обычно приводит к образованию сложных смесей моно- и дизамещенных производных. В связи с этим важного препаративного значения эти реакции не имеют. Исключение составляют реакции бромирования и хлорирования, которые приводят к образованию 9-галогенпроизводных.

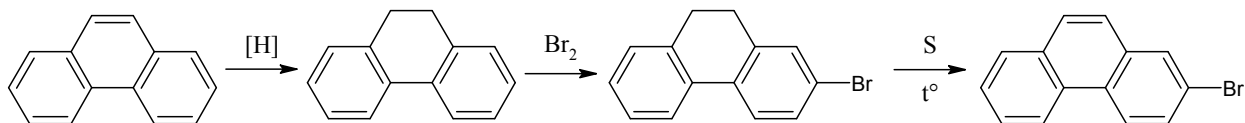
Как уже отмечалось, при действии галогена на антрацен первоначально образуется 9,10-дигалогенантрацен:



В то же время 9-бром(или хлор) фенантрен получают в условиях, типичных для реакций электрофильного замещения. Продукт 9,10-присоединения устойчив, и галогенирование фенантрена не происходит через промежуточную стадию его образования:



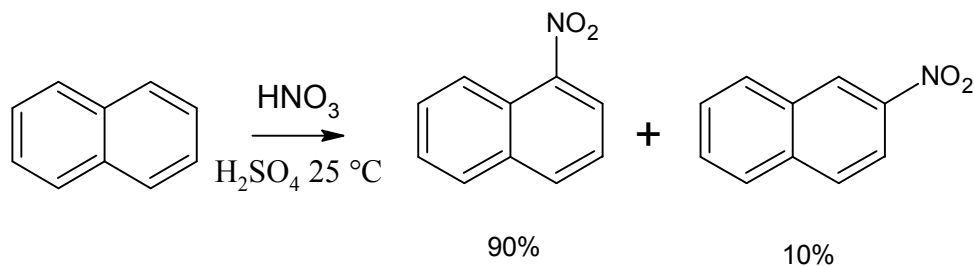
Для получения 2-бромфенантрена исходный углеводород гидрируют, полученное производное дифенила сначала бромуют эквимольным количеством брома, а затем дегидрируют нагреванием с элементарной серой:



Нитрование

Повышенная по сравнению с бензолом реакционная способность систем с конденсированными бензольными ядрами в реакциях электрофильного замещения, подтвержденная не только расчетом, но и их поведением в реакциях галогенирования, проявляется также в условиях нитрования.

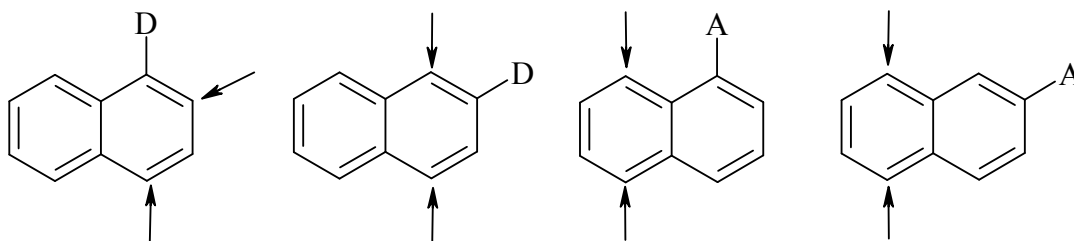
Так, нафталин нитруется легче бензола: при использовании в качестве нитрующего агента нитрующей смеси реакцию проводят при комнатной температуре. Как и следовало ожидать, главным продуктом реакции является α -нитронафталин:



Следует отметить, что β -нитронафталин в препаративных количествах получают только обходными путями.

Нафталин легко нитруется также тетраоксидом азота, с которым бензол не реагирует. Реакцию проводят в дихлорэтано при 20°C; выход α -нитронафталина составляет 90%.

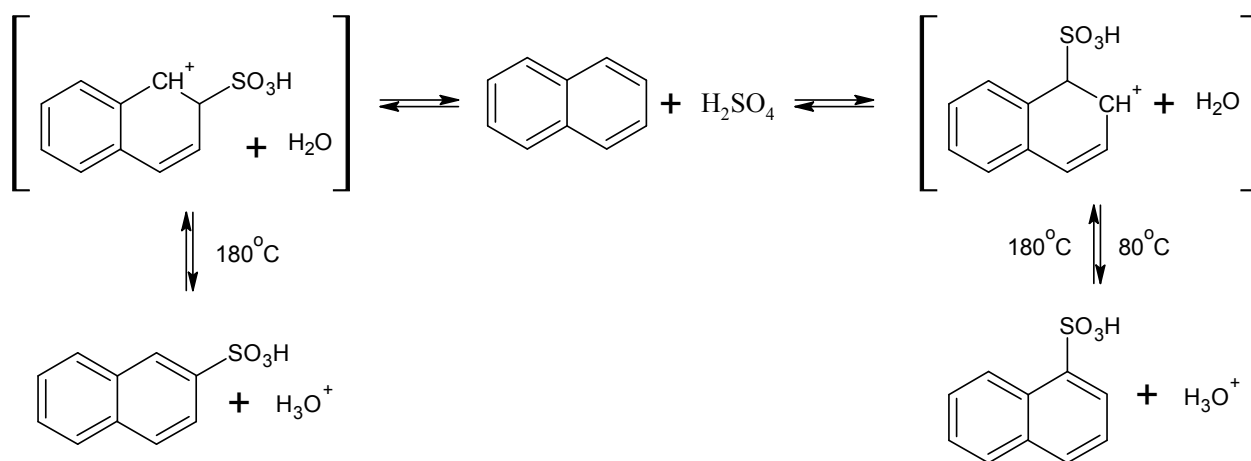
При нитровании монозамещенных нафталинов ориентация подчиняется тем же правилам, что и при галогенировании: замещение идет преимущественно, а иногда и исключительно, по α -положениям того бензольного кольца, в котором находится заместитель, если он электронодонорный, и другого, если он электроноакцепторный. Ниже приводятся оба случая, стрелками обозначены места вступления нитрогруппы, длинная стрелка указывает главное направление реакции.



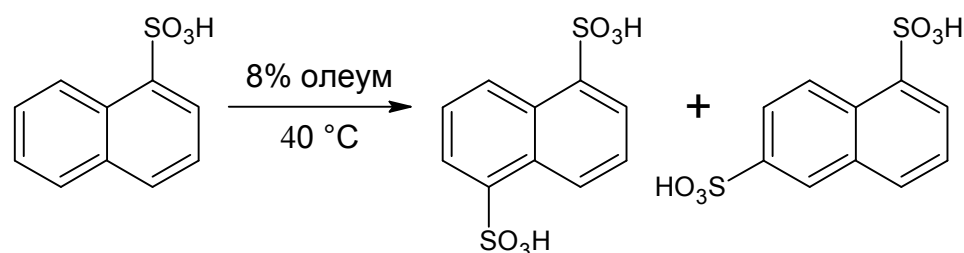
Сульфирование

При сульфировании нафталина наблюдаются те же закономерности, что и при сульфировании фенола и анилина. Сказывается обратимость реакции и большая устойчивость одного из изомеров.

Так, при сульфировании нафталина безводной серной кислотой при температуре менее 80°C получают главным образом α -нафталинсульфоокислоту (примесь β -изомера составляет всего около 4%). При выдерживании же реакционной смеси при 180°C главным продуктом реакции становится β -изомер. Таким образом, и в этом случае мы имеем дело с кинетически (α -нафталинсульфоокислота) и термодинамически (β -нафталинсульфоокислота) контролируемыми продуктами реакции.



Как и в случае нитрования, введение второй сульфогруппы в ядро нафталина идет легче, чем дисульфирование бензола. Так, α -нафталинсульфокислота сульфируется олеумом уже при 40°C . При этом, как и при нитровании, второй электроноакцепторный заместитель вступает в незамещенное бензольное кольцо. Особенность здесь состоит в том, что среди продуктов реакции не удастся обнаружить 1,8-изомера:

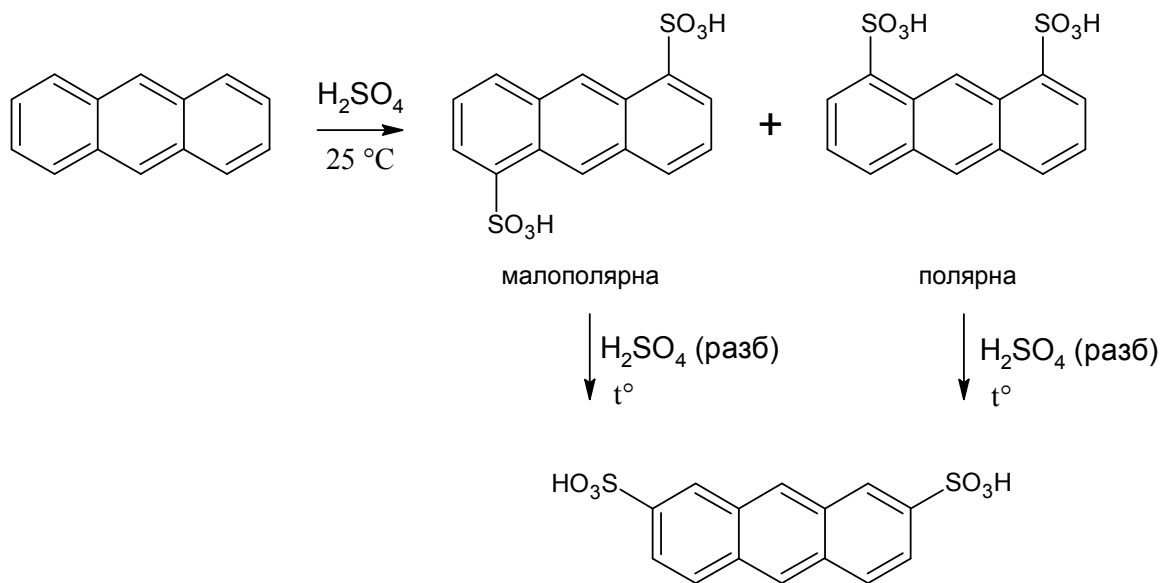


1,5-нафталиндисульфокислота 1,8-нафталиндисульфокислота

Как уже было показано выше на примере синтеза нафтионовой кислоты (4-аминонафталин-1-сульфокислоты), монозамещенные нафталины с электронодонными заместителями сульфируются в α -положение того бензольного ядра, которое содержит этот заместитель.

Таким образом, сульфирование монозамещенных нафталинов подчиняется тем же закономерностям, что и галогенирование и нитрование.

Антрацен сульфируется при комнатной температуре концентрированной серной кислотой и моногидратом в 1,5- и 1,8-положения. Благодаря резкому различию в полярности эти изомеры могут быть легко разделены. При нагревании с разбавленной серной кислотой 1,5-изомер дает 2,6-антрацендисульфокислоту, а 1,8-изомер – 2,7-антрацендисульфокислоту:

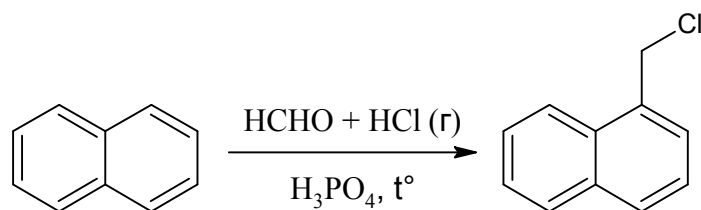


Считают, что такой результат сульфирования связи с обратимостью реакции и легкостью ацидолиза 9- и 10-производных, которые, возможно, являются первоначальными продуктами реакции.

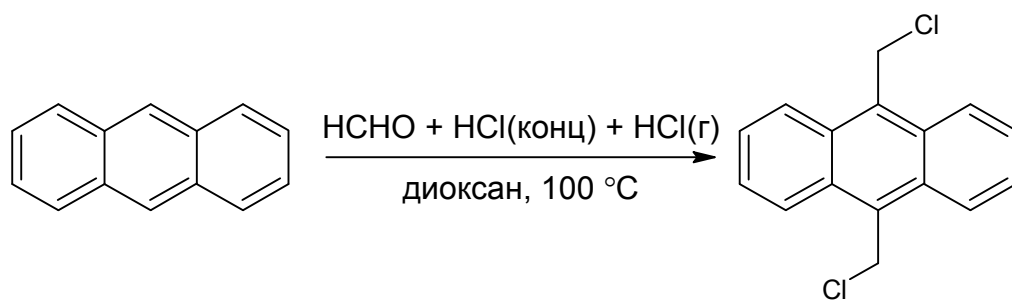
Сульфирование фенантрена, как и его нитрование, протекает весьма неоднозначно и препаративного значения не имеет.

Алкилирование

Хлорметилирование нафталина легко осуществляется в присутствии катализатора – фосфорной кислоты и приводит к α -хлорметильному производному:

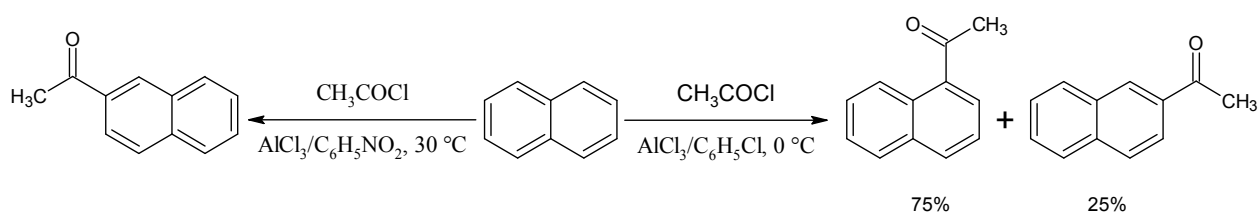


Очень легко и в сравнительно мягких условиях осуществляется хлорметилирование антрацена (при кипячении в диоксане). При этом образуется 9,10-дихлорметилаэтрацен:

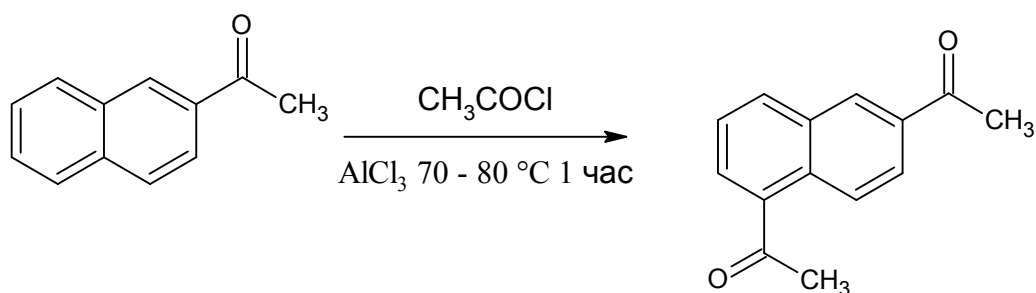


Ацилирование

При ацилировании нафталина направление реакции существенно зависит от природы растворителя и температуры. Так, ацилирование в хлорбензоле или сероуглероде при 0°C приводит к α -ацетилнафталину как основному продукту реакции; ацилирование в нитробензоле при 30°C -исключительно к β -изомеру:

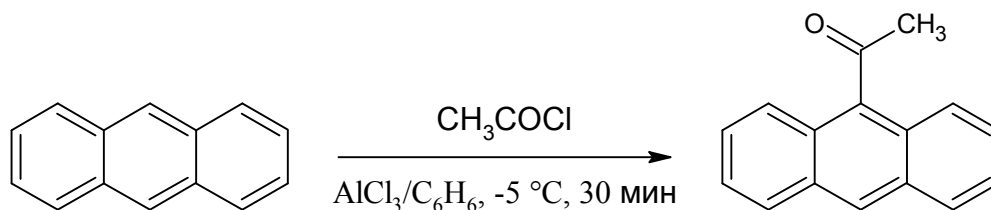


Интересная «автономия» бензольных ядер в нафталине. Известно, что ацетофенон, как и все монозамещенные бензолы с электроакцепторными заместителями в бензольном ядре в реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу не вступает. В то же время β -ацетилнафталин сравнительно легко ацилируется по α -положению незамещенного бензольного кольца, подчиняясь таким образом закономерностям, рассмотренным при обсуждении реакций нитрования, галогенирования и сульфирования монозамещенных нафталинов:

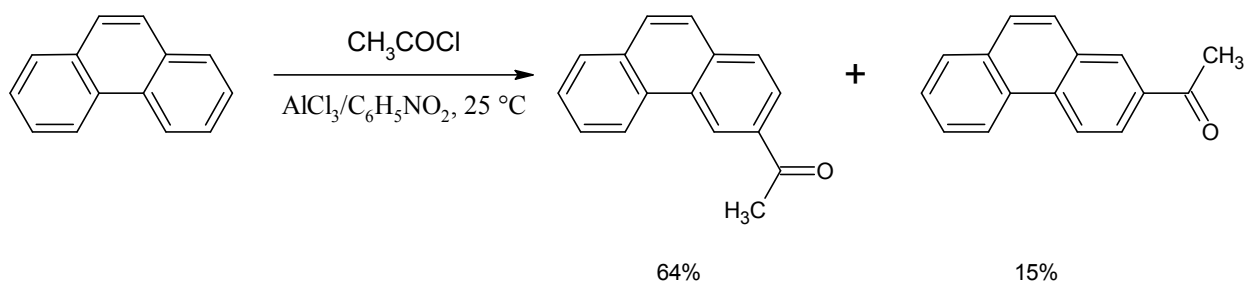


При наличии в ядре нафталина электронодонорного заместителя ацилированию могут подвергаться как замещенное, так и незамещенное бензольные кольца.

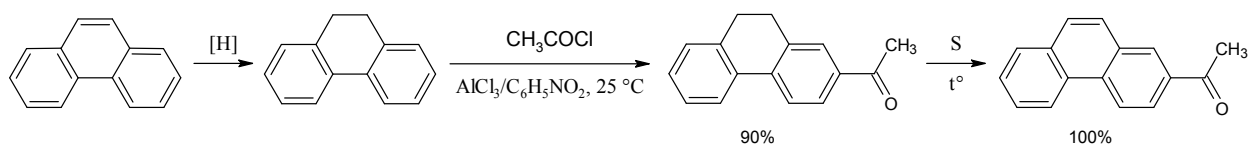
Антрацен ацилируется очень легко в бензоле при -5°C с образованием 9-ацильного производного. Например:



Фенантрен при ацилировании по Фриделю-Крафтсу дает обычно смесь 2- и 3-ацильных производных с преобладанием последнего:



При получении 2-ацилфенантронов хорошие результаты дает описанный выше прием: превращение фенантрена в дигидропроизводное гидрированием, затем ацилирование последнего и, наконец, регенерирование ядра фенантрена дегидрированием:



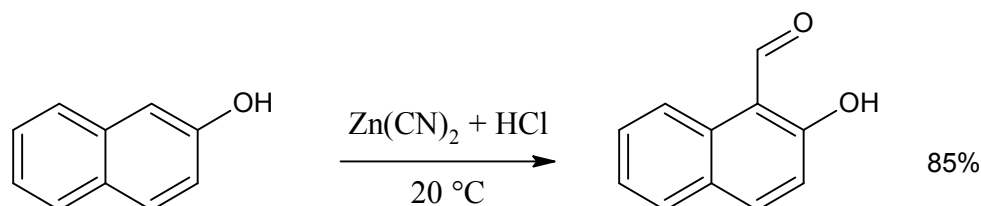
Формилирование

Синтез Гаттермана-Коха основан на применении в качестве ацилирующего агента смеси углерода и хлороводорода действующей как формилхлорид. При этом к хлориду алюминия применяющемуся в качестве катализатора, добавляют хлорид одновалентной меди, которая служит для связывания оксида углерода (в неустойчивый комплекс).

Высокая токсичность циановодорода затрудняет применение этого метода на практике.

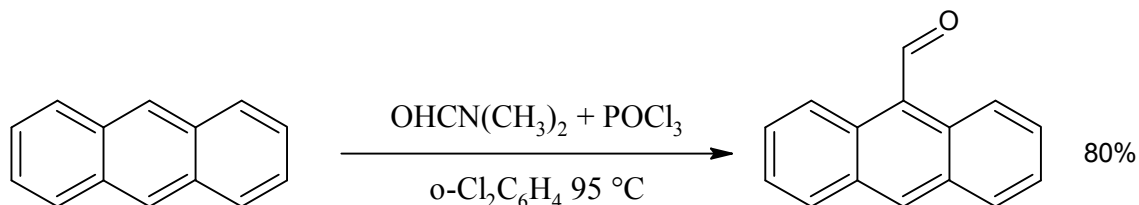
В связи с этим была предложена его модификация (по Адамсу). Через смесь субстрата и цианида цинка, растворенную в эфире или бензоле, который инертен в условиях реакции, пропускают ток сухого хлороводорода. При этом образуются циановодород и хлорид цинка, служащий катализатором:

Метод применяют также для формирования алкилфенолов и нафтолов:



В рассмотренных выше способах формилирования в качестве формилирующих агентов использовались газообразные и токсичные вещества.

В последние десятилетия для формирования аренов с активными ароматическими ядрами (фенолы и их эфиры, вторичные и третичные амины, антрацен) широко используют реакцию Вильсмейера.



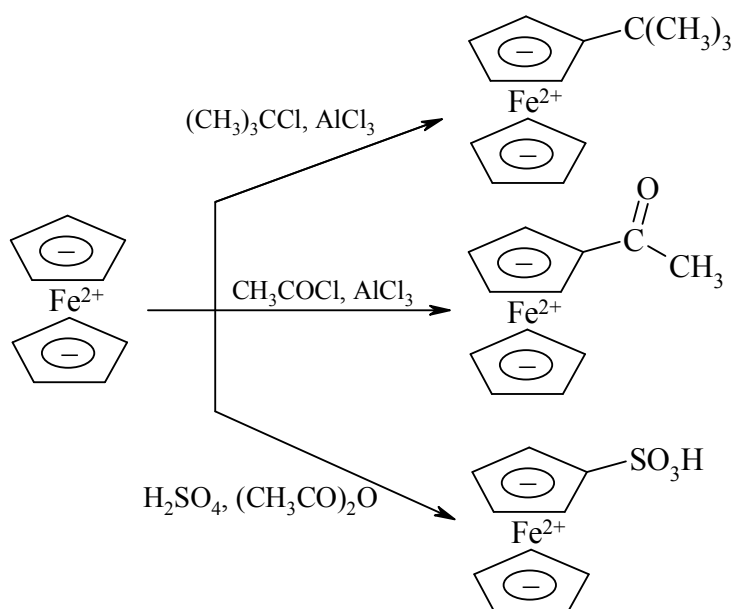
Необходимо отметить, что бензол, алкилбензолы, нафталин и фенантрен не вступают в рассматриваемую реакцию

Таким образом, существующие методы ацилирования позволяют вводить ацильные и карбоксильную группы в ароматические ядра самых разнообразных аренов. Высокая региоселективность реакции, а также широкие возможности использования в органическом синтезе продуктов ацилирования и карбоксилирования-ароматических альдегидов, кетонов, дикетонов, кетокислот и карбоновых кислот-выдвигают рассматриваемые превращения в ряд важнейших в органической химии.

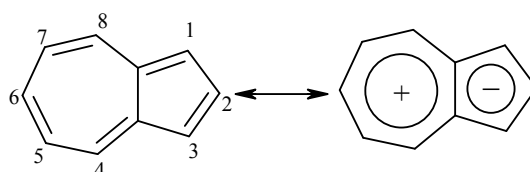
ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Небензоидные ароматические соединения обладают в определенной степени типичными для аренов свойствами. Подобно бензольным углеводородам они склонны к реакциям электрофильного замещения.

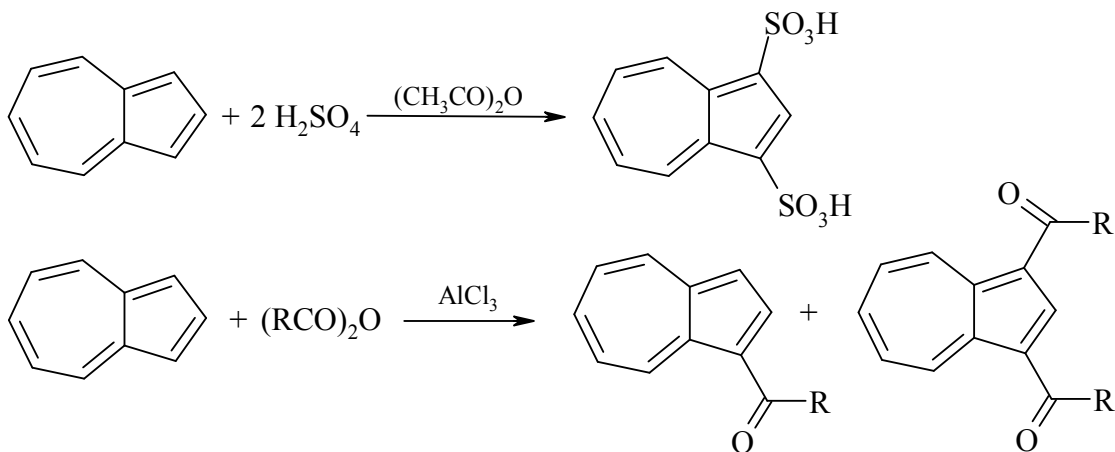
ФЕРРОЦЕН. Этот наиболее важный представитель металлоценов вступает в реакции электрофильного замещения – алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу, сульфирования:



АЗУЛЕН. В отличие от бензола эта конденсированная система имеет небольшой дипольный момент (1,1 D). Это означает, что вклад в строение азулена вносят как неполярная структура, так и структура, в которой семи-членное кольцо представляет собой тропилий-катион, а пятичленное – циклопентадиенид-анион:

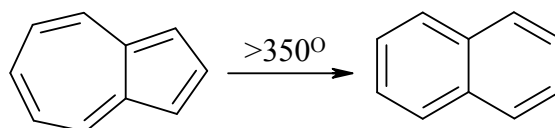


Реакции электрофильного замещения в азулене происходят в положения 1 и 3. Сульфирование азулена серной кислотой в уксусном ангидриде приводит к образованию азулен-1,3-дисульфоновой кислоты. При ацилировании по Фриделю-Крафтсу получают моно-и дикетоны:



Азулен нельзя нитровать азотной кислотой, но при нитровании нитрометаном в пиридине можно получить 1,3-динитроазулен. Также в положения 1 и 3 осуществляется галогенирование азулена галогенсукцинимидами.

Азулен термодинамически менее стабилен, чем нафталин, и количественно изомеризуется в него при температуре свыше 350 °С в отсутствие воздуха:



Составитель – Данилин А.А., доцент кафедры органической и биоорганической химии СамГУ;

Компьютерная верстка химических формул – Карасев М.О., ассистент кафедры органической и биоорганической химии СамГУ.