

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

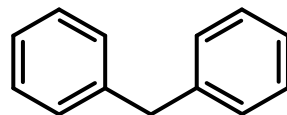
Тема 11. Полиядерные ароматические углеводороды

1. Классификация и номенклатура полиядерных ароматических углеводородов
2. Ди- и триарилметаны
3. Дифенил и полифенилены
4. Конденсированные системы: нафталин
5. Линейное и угловое аннелирование: антрацен и фенантрен
6. Поликонденсированные ароматические системы: пирен, бензпирены, трифенилен, коронен

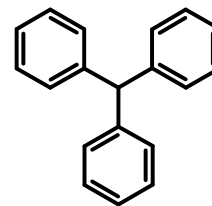
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Классификация и номенклатура полиядерных ароматических углеводородов

Ди- и трифенилметаны

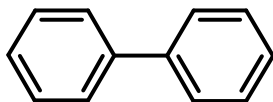


дифенилметан

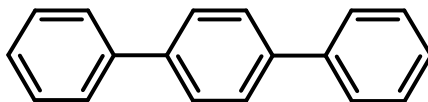


трифенилметан

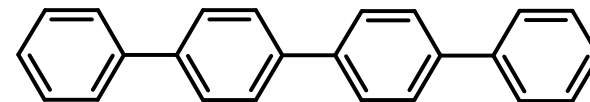
Полифенилы



дифенил

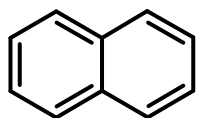


терфенил

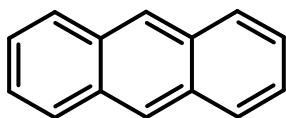


кваторфенил

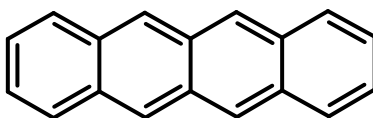
Аннелированная полиядерная ароматика



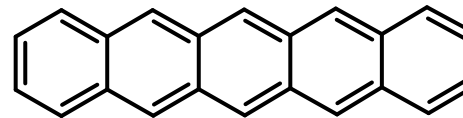
нафталин



антрацен

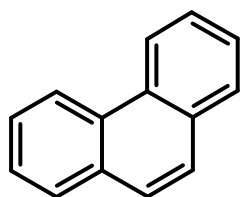


тетрацен

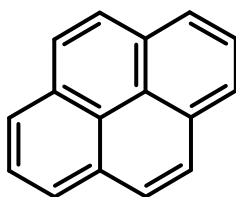


пентацен

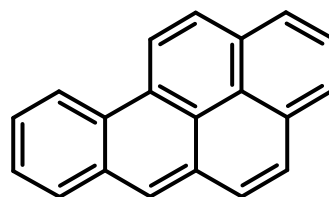
линейное
аннели-
рование



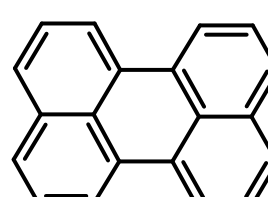
фенантрен



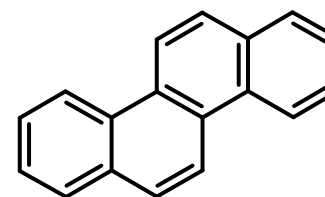
пирен



бензпирен

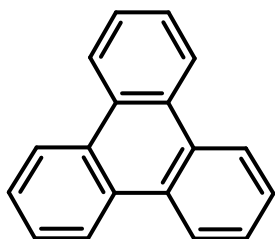


перилен

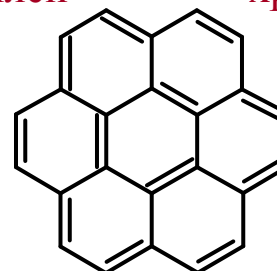


хризен

угловое
аннели-
рование



трифенилен

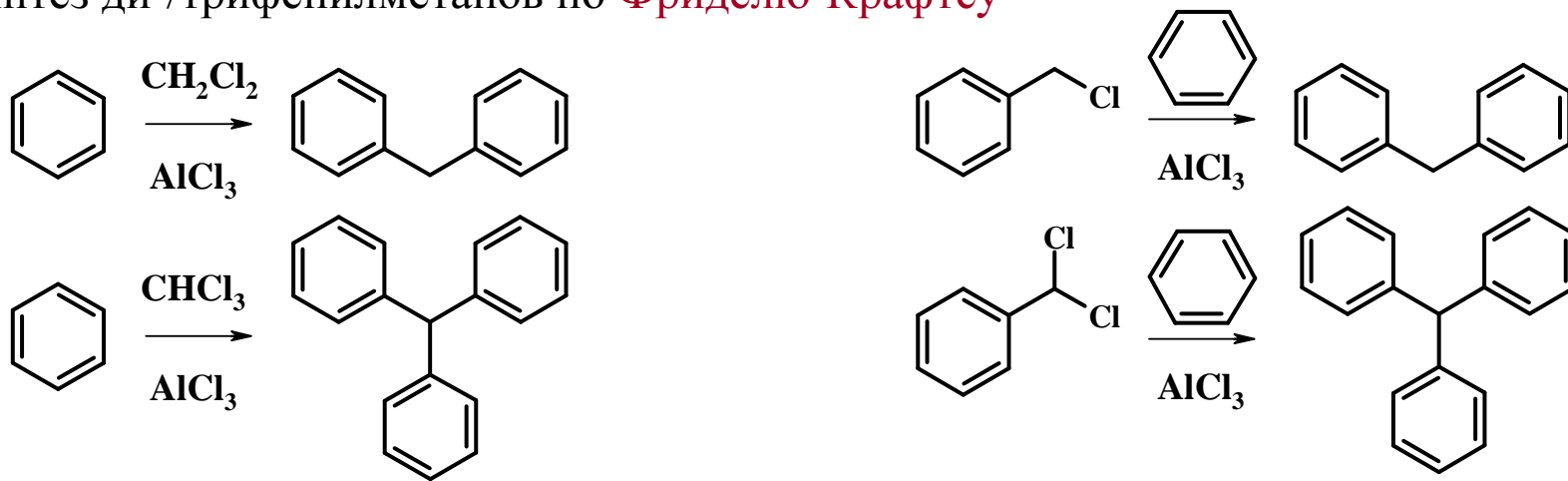


коронен

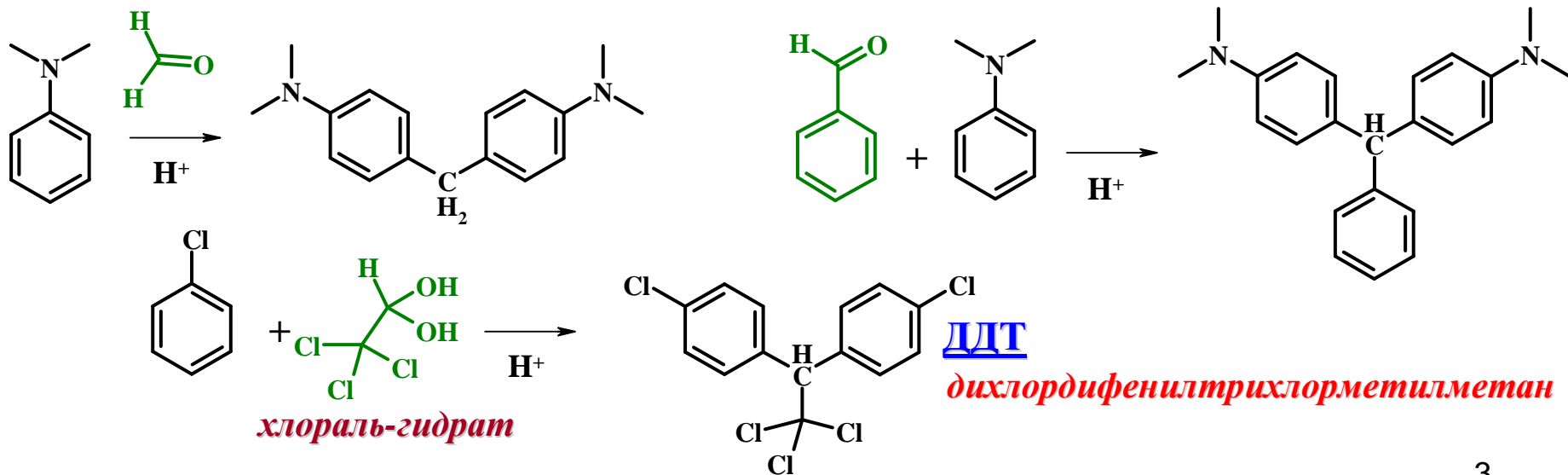
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Ди- и трифенилметаны: получение, химические свойства

1. Синтез ди-/трифенилметанов по Фриделю-Крафтсу



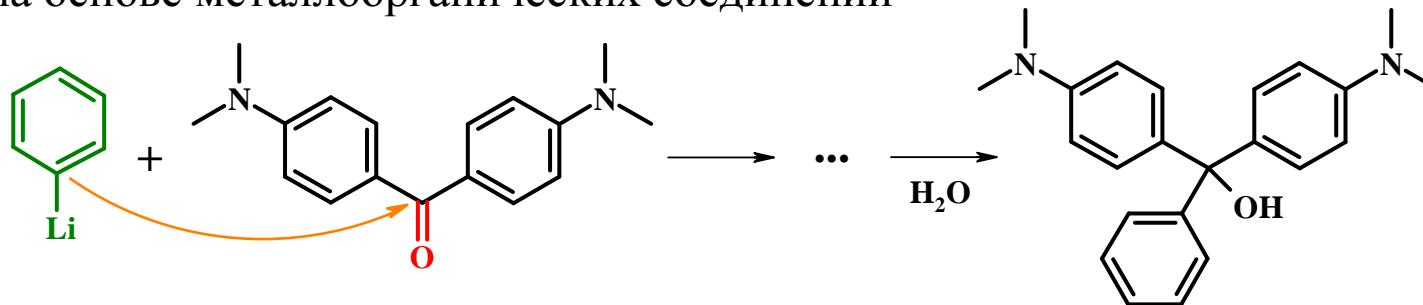
2. Конденсация карбонильных соединений с активированной ароматикой



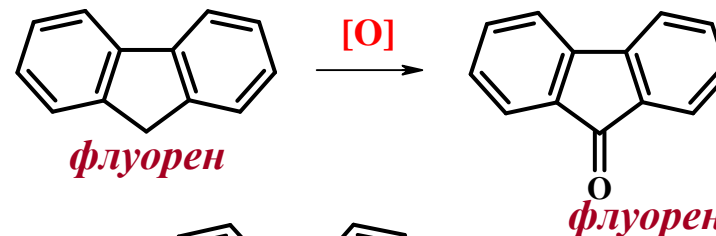
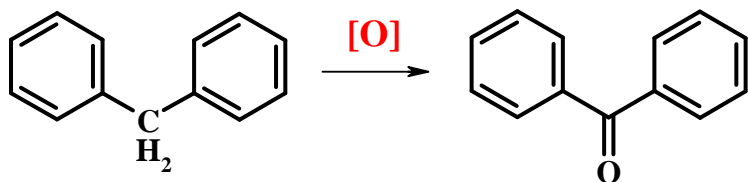
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Ди- и трифенилметаны: получение, химические свойства

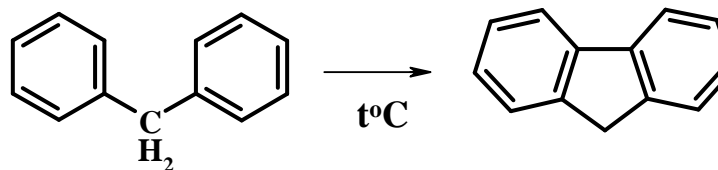
3. Синтез на основе металлоорганических соединений



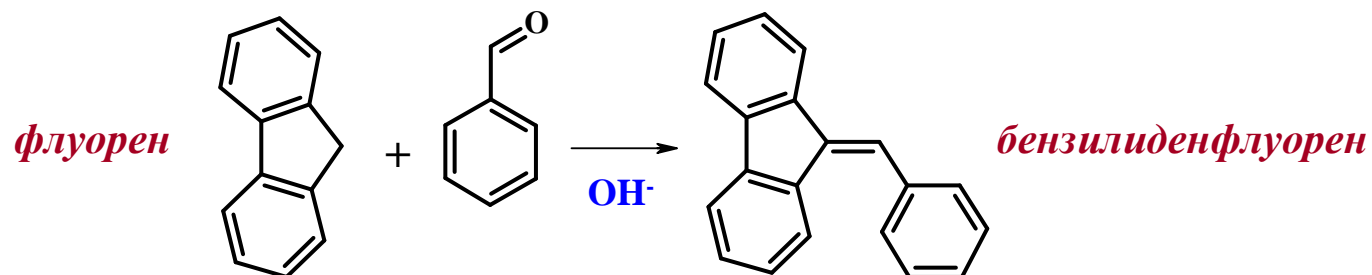
1. Диарилметаны: окисление



2. Диарилметаны: пиролиз



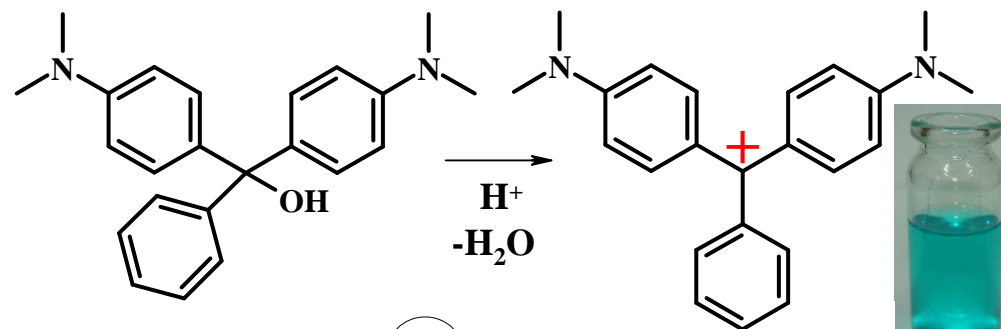
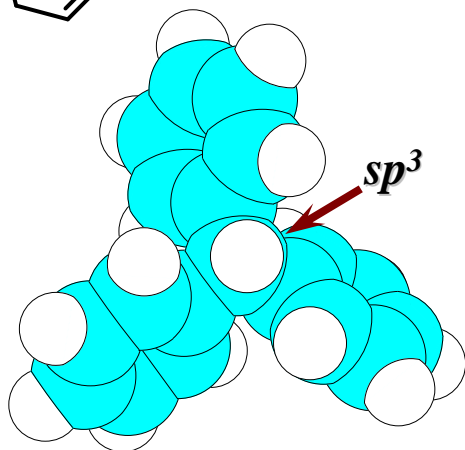
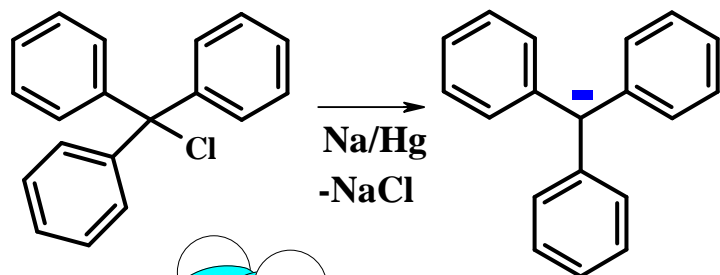
3. Диарилметаны: метилен-активные реагенты в реакциях **конденсации**



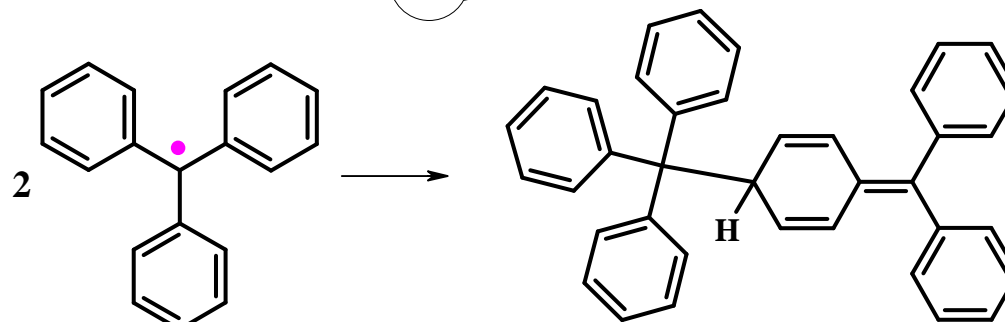
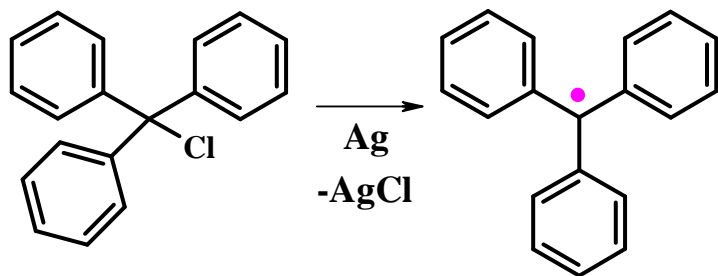
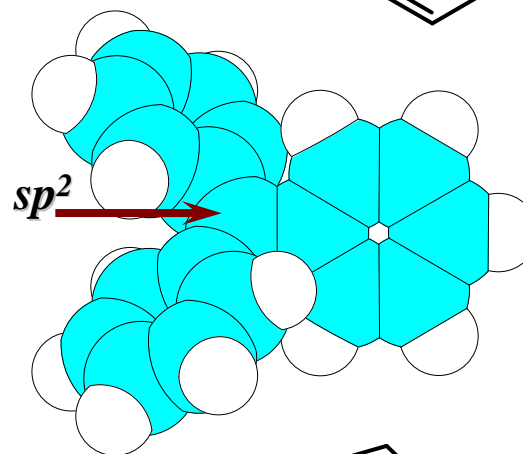
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Ди- и трифенилметаны: получение, химические свойства

4. Триарилметаны: красители



катион:
анион:
свободный радикал:



Димеризация/рекомбинация свободных радикалов с образованием связи между центральными атомами карбона невозможна

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Ди- и трифенилметаны: получение, химические свойства

5. Тетрафенилметан ? *JACS, 1898, v.20, № 10, 773-780*



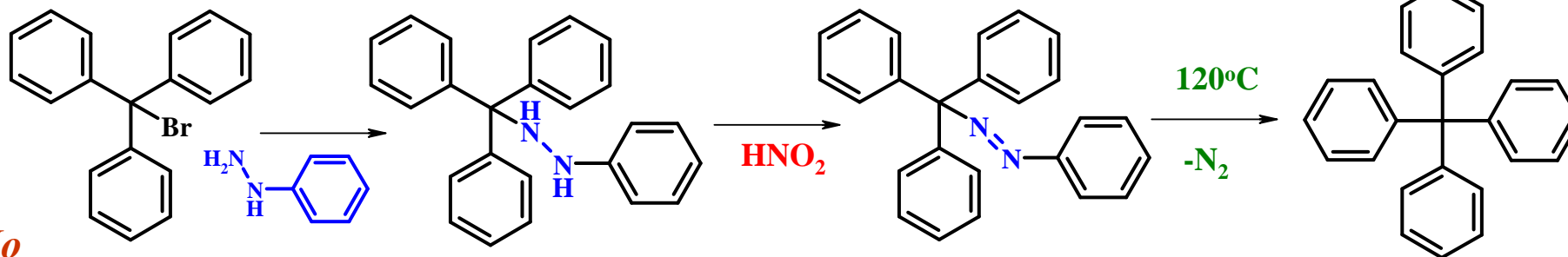
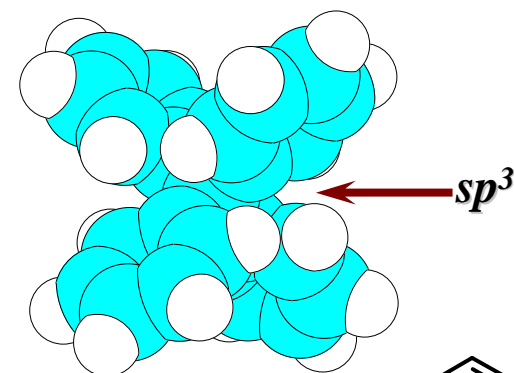
ON TETRAPHENYLMETHANE.¹

By M. GOMBERG.
Received August 29, 1898.

ABOUT a year ago² I reported a method by which small quantities of tetraphenylmethane were obtained, a substance which it had been proved impossible to prepare by the usual reactions.¹ The method consisted in oxidizing triphenylmethanehydrazobenzene to the corresponding azo-compound, and heating the latter to 110°–120° C. The reactions can be summarized by the following equations:

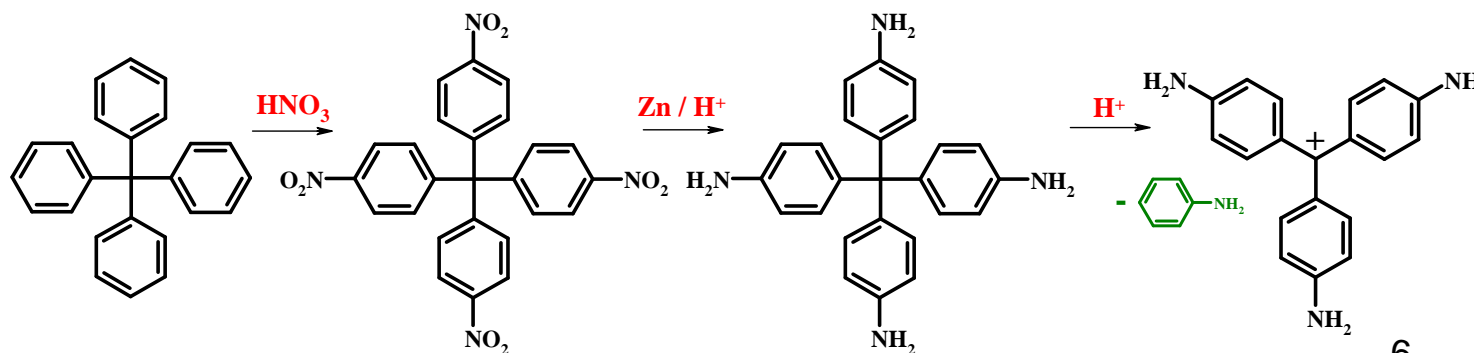
- (1) $(C_6H_5)_3CBr + 2C_6H_5NHNH_2 = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5NHNH_2.HBr.$
- (2) $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5 + O = (C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5 + H_2O.$
- (3) $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5 = N_2 + (C_6H_5)_4C.C_6H_5.$

Unfortunately, the yield was very small, and even then the substance could be obtained only with difficulty.



До
ка
за
те
ль
ст
ва
?

Криоскопия в нафталине:
ММ = 318 (320)



Анализ на азот!

Уже известное соед.

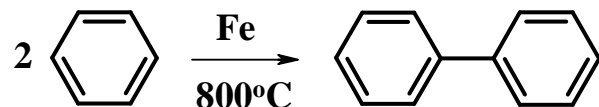
6

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

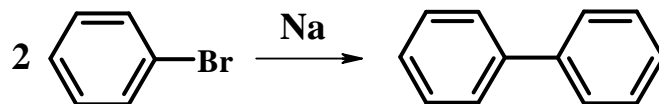
Полифенилы (дифенил): получение, химические свойства

Получение дифенила

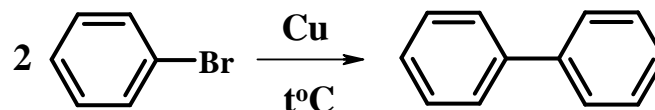
Пиролиз бензола



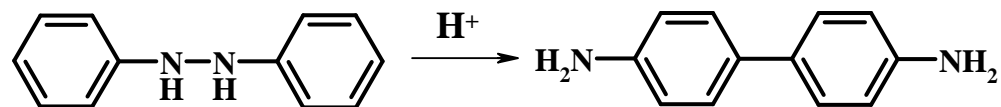
Реакция Вюрца



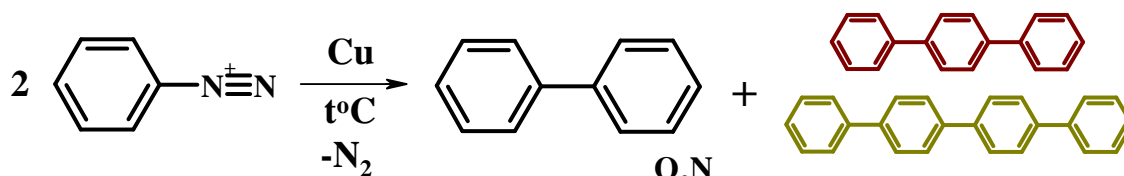
Реакция Ульмана



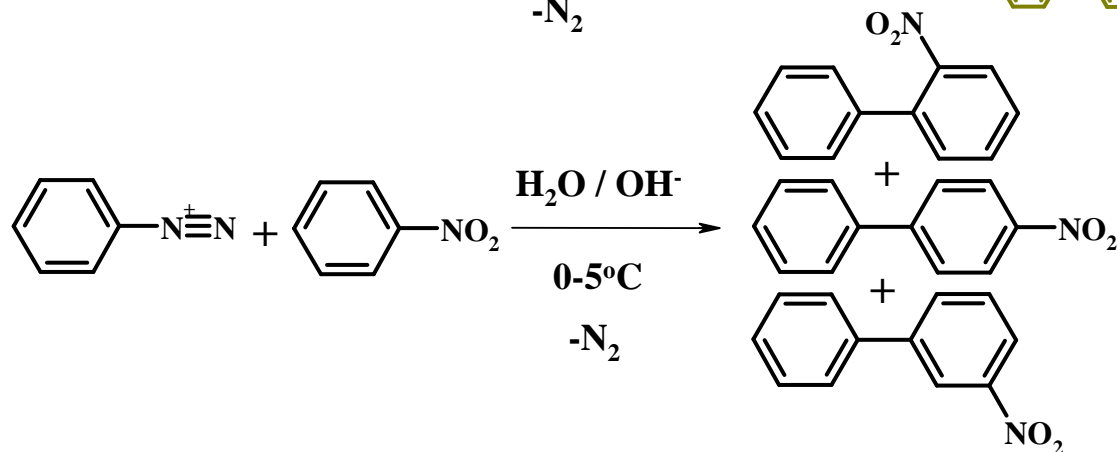
Бензидиновая перегруппировка



Реакция Гаттермана



Реакция Гомберга

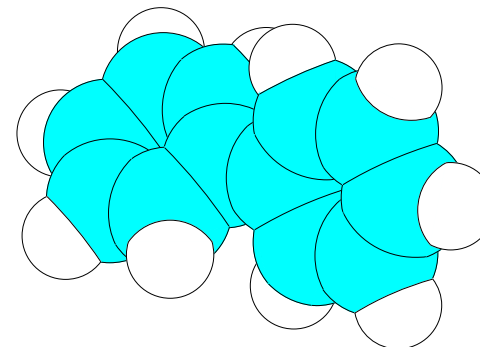
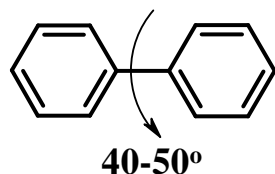


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

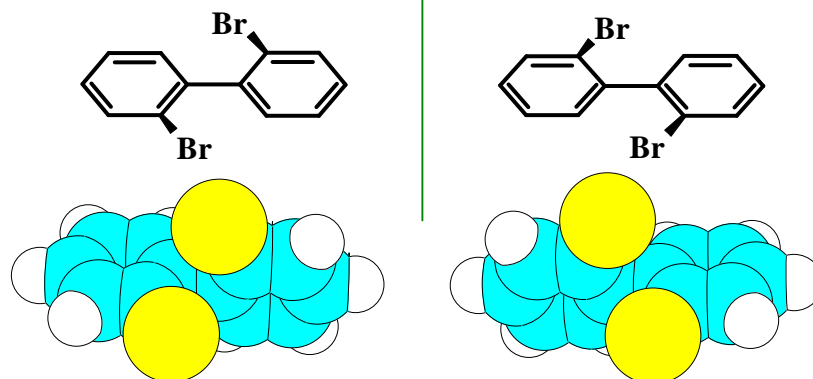
Полифенилы (дифенил): получение, химические свойства

Строение молекулы **дифенила**

В кристаллах – плоский, в других агрегатных состояниях:

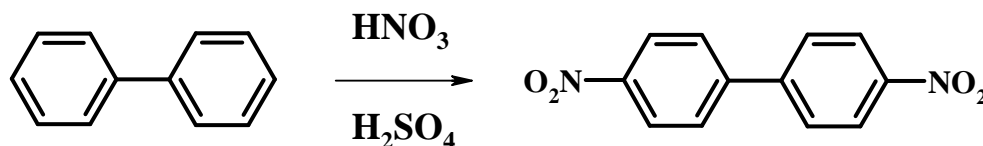


Атропизомерия –
оптическая изомерия
без асимметрического
атома карбона



Условие существования **атропизомеров** 2,2'-замещенных дифенилов –
сумма средних радиусов введенных группировок $\geq 2.9 \text{ \AA}$

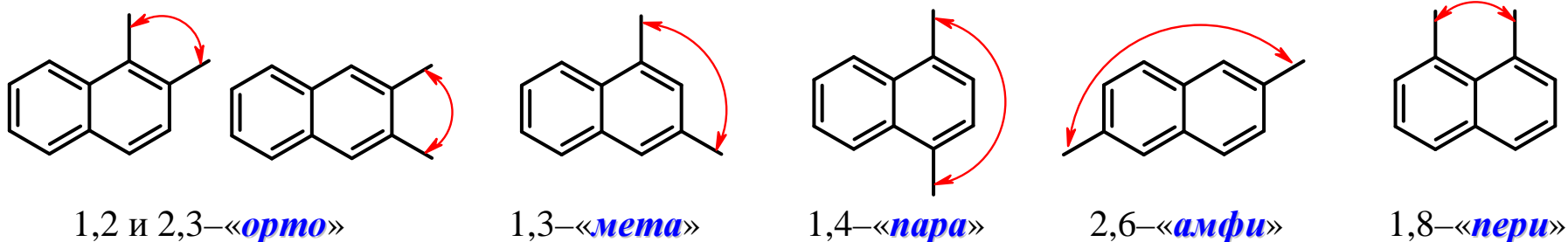
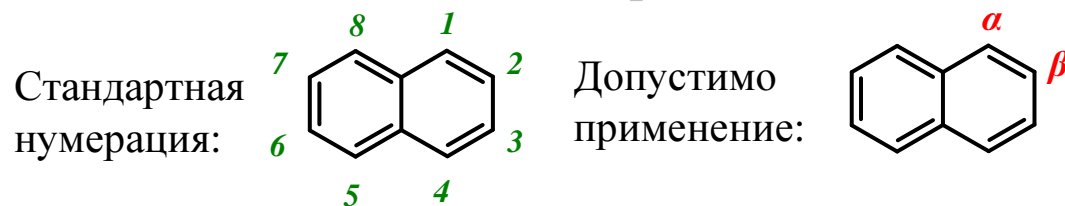
Реакция **электрофильного замещения** дает 4,4'-производные **дифенила**:



Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

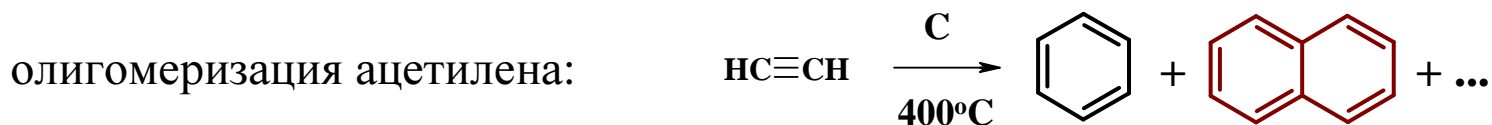
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

$C_{10}H_8$ – в 1868 г. Эрленмейер распространил формулу Кекуле на нафталин

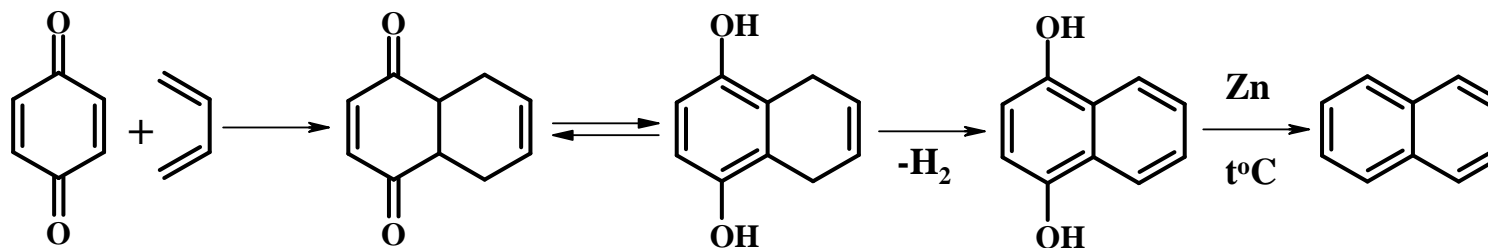


Источник **нафталина** – каменноугольная смола, в которой его доля доходит до 6%

Синтез **нафталина**:



циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру:

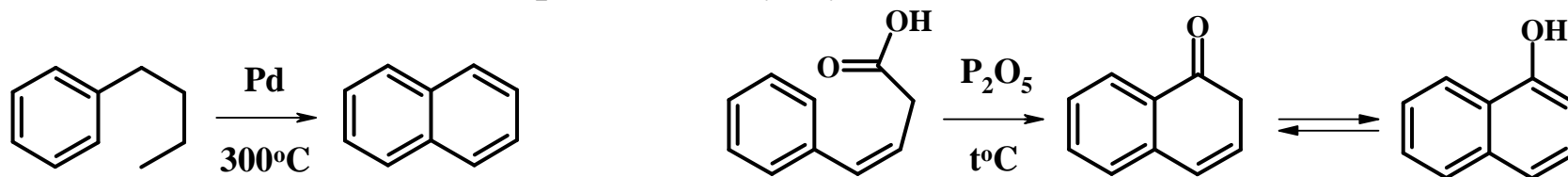


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

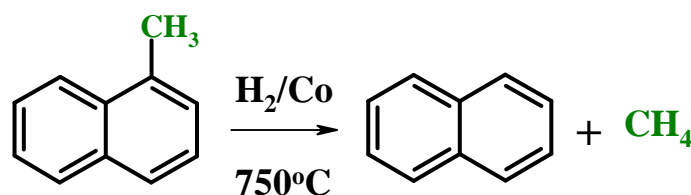
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

Синтез **нафталина**:

циклизация алкилбензолов и фенилвинилуксусной кислоты:



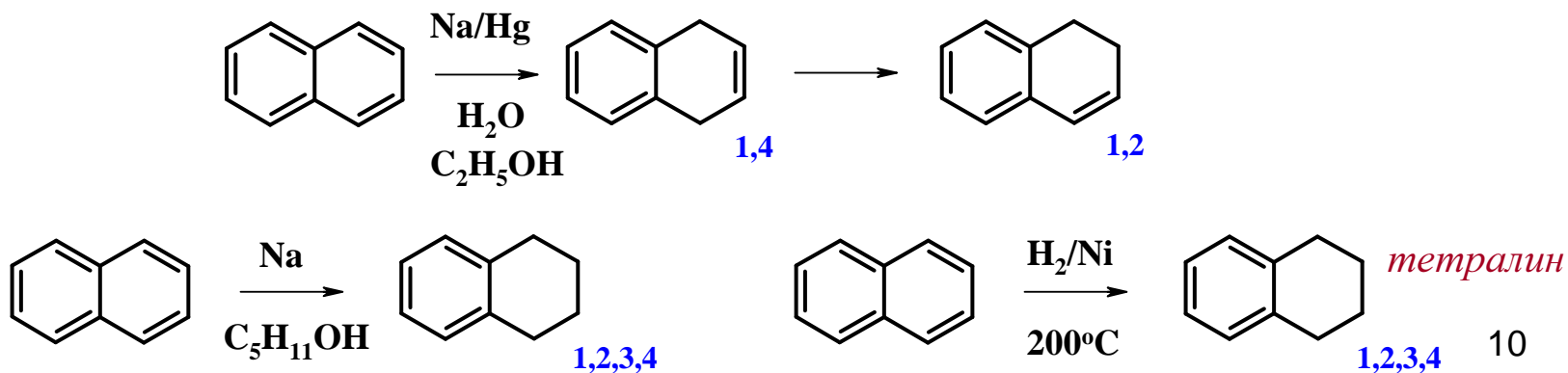
гидродеалкилирование гомологов:



Реакционная способность нафталина:

«менее ароматичен», чем бензол

1. Восстановление (гидрогенизация) нафталина:

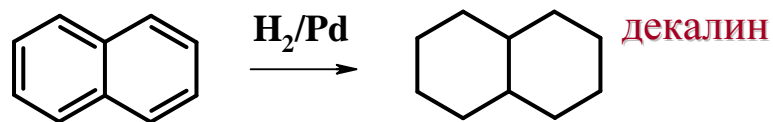


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

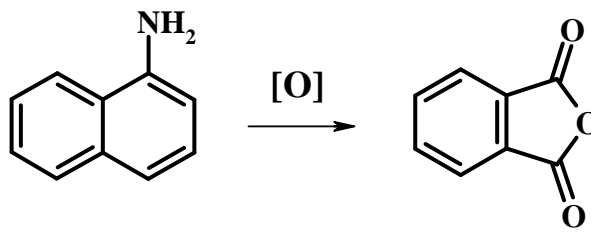
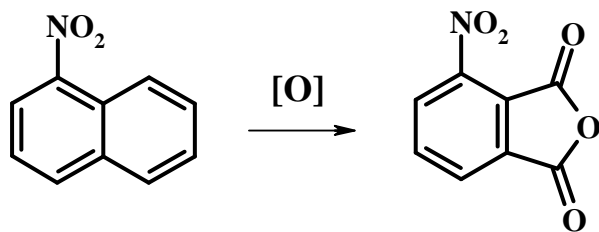
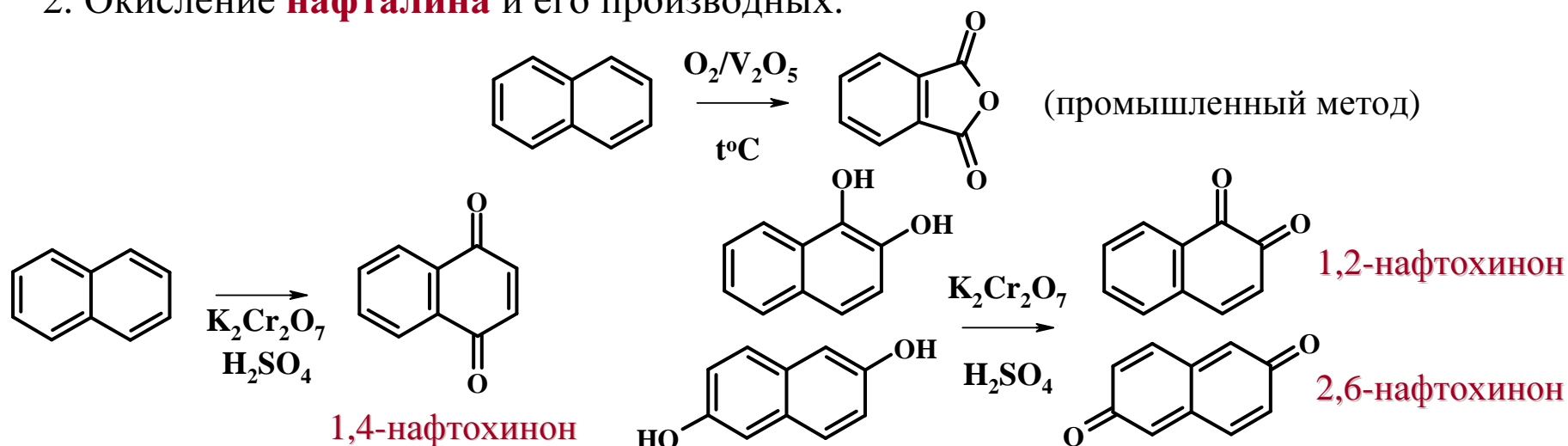
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

Реакционная способность **нафталина**:

Исчерпывающая
гидрогенизация:



2. Окисление **нафталина** и его производных:



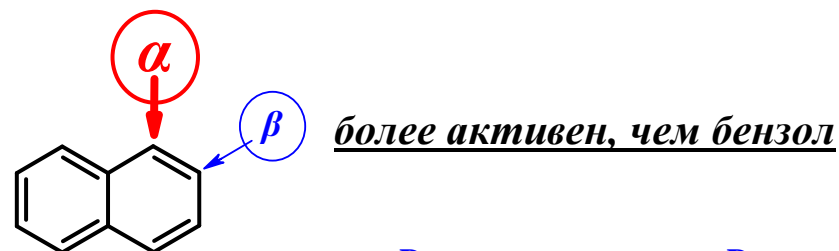
При окислении замещенных
нафталинов разрушается
кольцо с донорным
заместителем

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

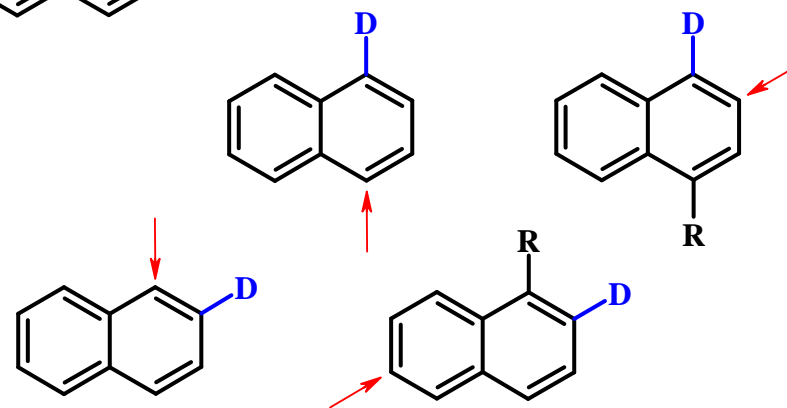
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

3. Реакции **электрофильного** замещения:

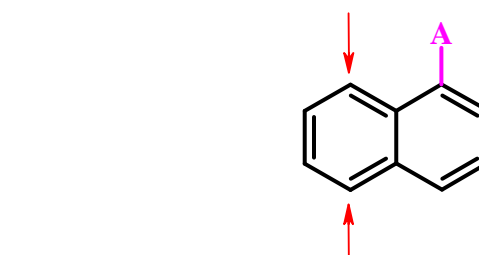
замещение в α -положение более энергетически выгодно, чем в β



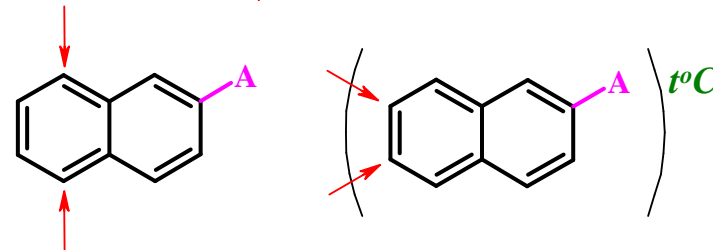
Электронодонор в α -положении направляет следующий заместитель в **пара**-положение того же кольца или в **орто**-, если **пара**- занято



Электронодонор в β -положении направляет следующий заместитель в α (**орто**)-положение того же кольца или в **амфи**-, если **орто**- занято



Электроноакцептор в α -положении направляет следующий заместитель в α, α' -положения другого кольца



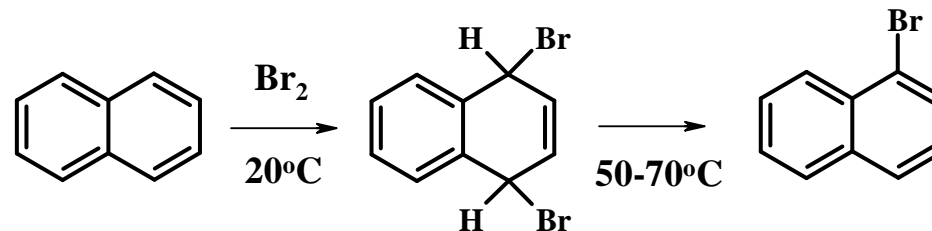
Электроноакцептор в β -положении направляет следующий заместитель в α, α' -положения другого кольца (*кинетический контроль*) или в β, β' -положения (*термодинамический контроль*)

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

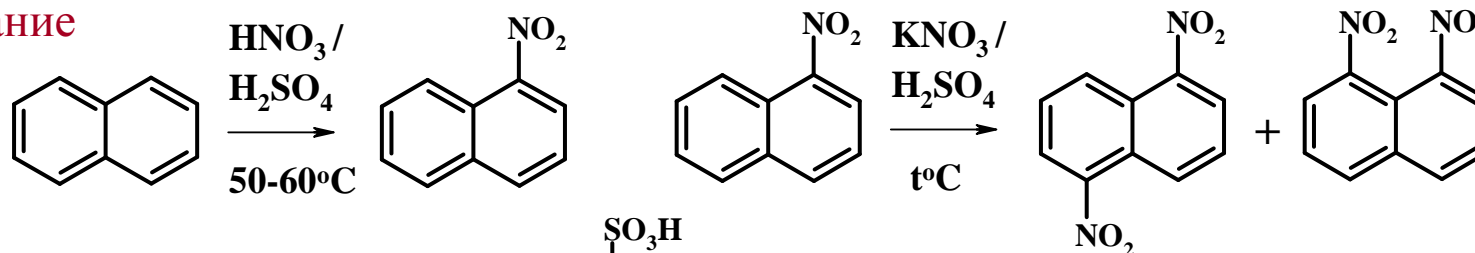
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

3. Реакции **электрофильного** замещения:

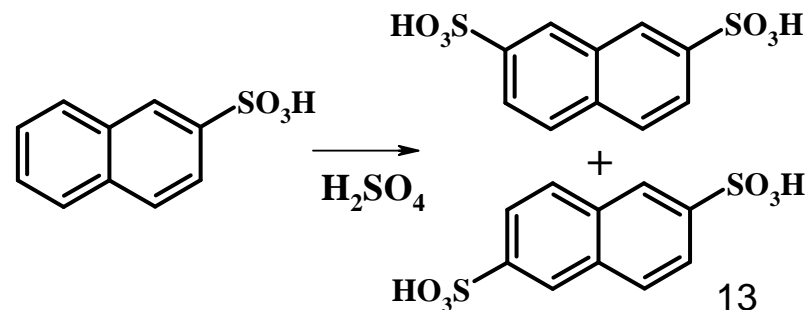
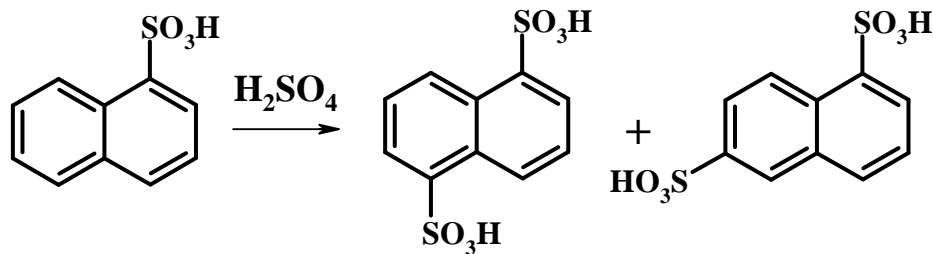
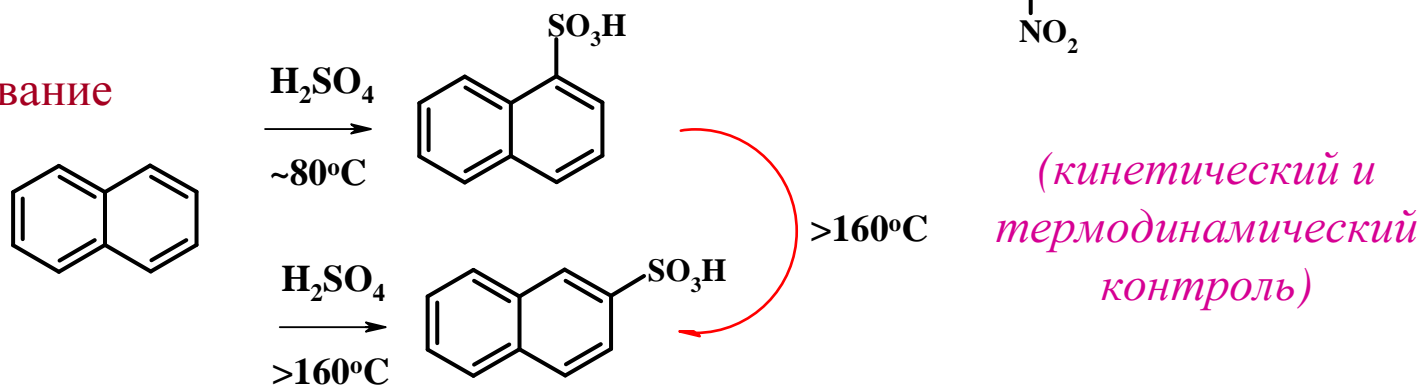
Галогенирование (без катализатора)



Нитрование



Сульфирование

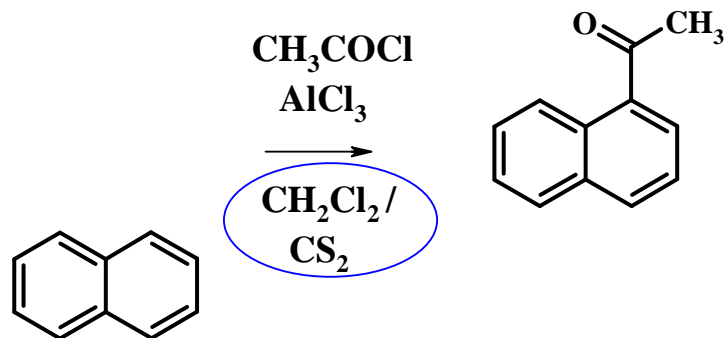


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

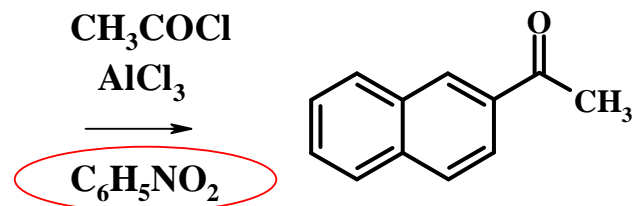
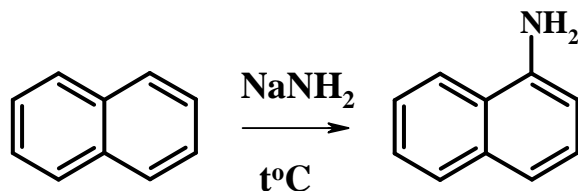
Аннелированные ароматические углеводороды: **нафталин**

3. Реакции **электрофильного** замещения:

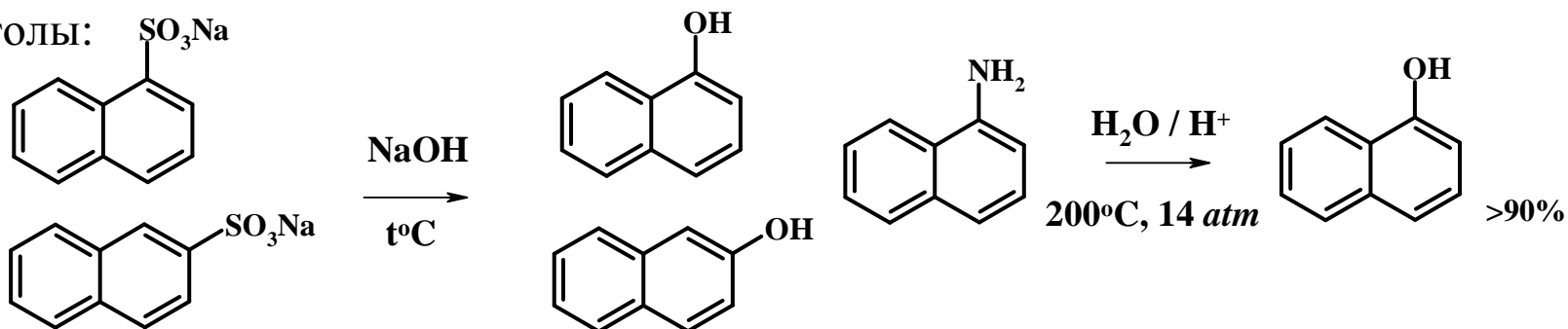
Ацилирование по **Фриделю-Крафтсу**



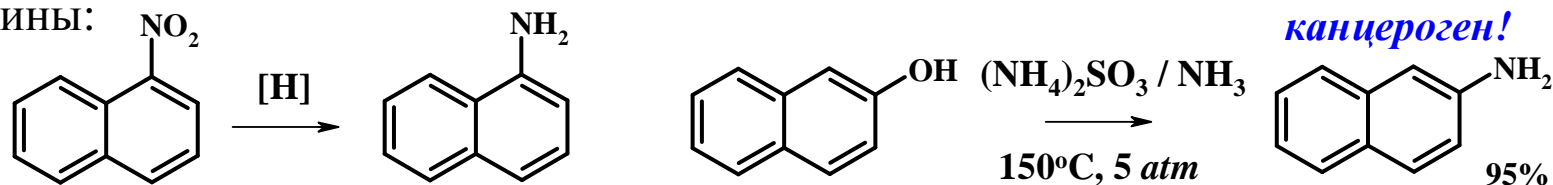
4. Реакции **нуклеофильного** замещения:



5. Нафтолы:



6. Нафтиламины:

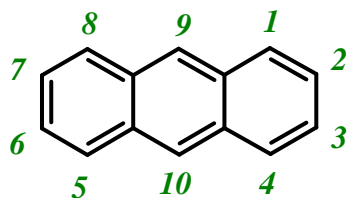


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

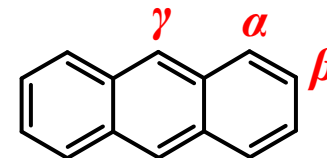
Аннелированные ароматические углеводороды: **антрацен**



Стандартная
нумерация:



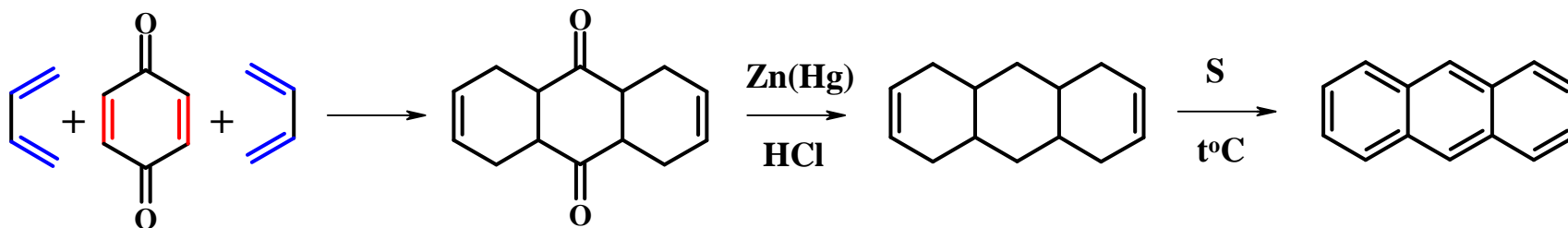
Допустимо
применение:



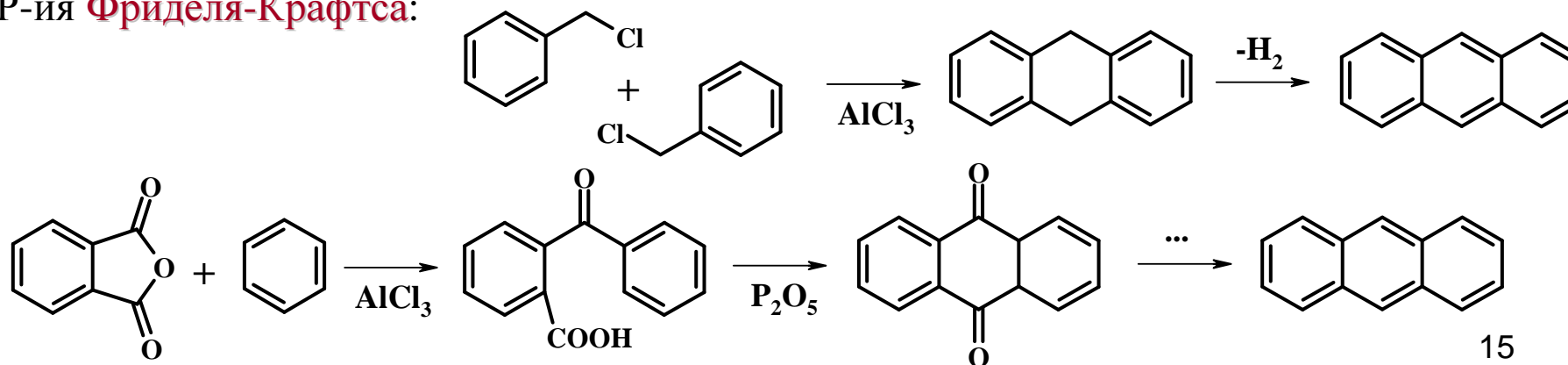
Антрацен выделяют из высококипящей (300-350°C) фракции *каменноугольной смолы* («*антраценового масла*», содержащей его до 0.25-1%)

Антрацен можно синтезировать:

Р-ия **Дильса-Альдера:**



Р-ия **Фриделя-Крафтса:**

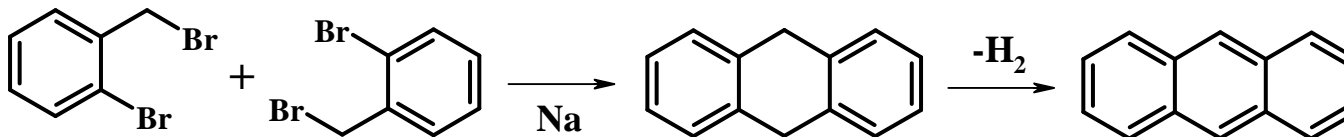


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **антрацен**

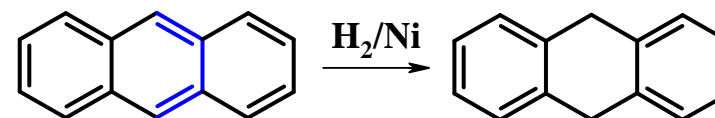
Антрацен можно синтезировать:

Р-ия **Вюрца-Фиттига**:



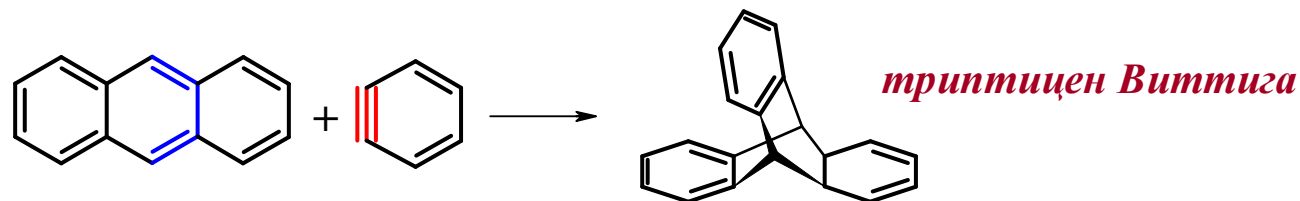
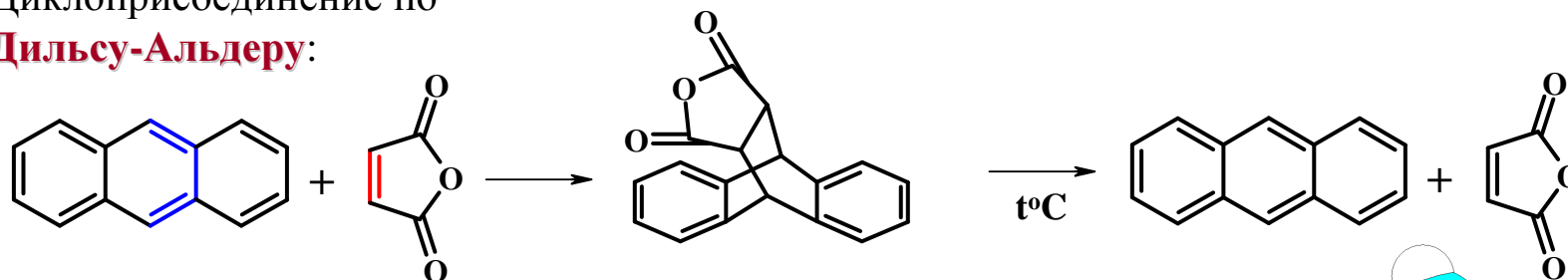
Реакционная способность антрацена:

Реакции присоединения (диеновый характер):

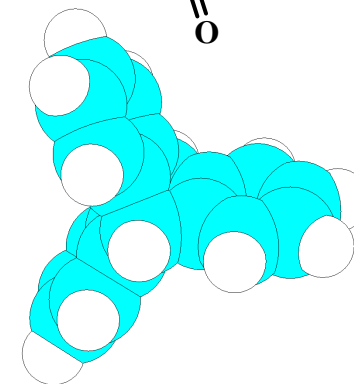
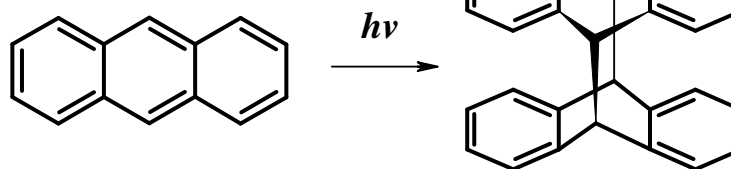


Циклоприсоединение по

Дильсу-Альдеру:



Фотодимеризация антрацена:

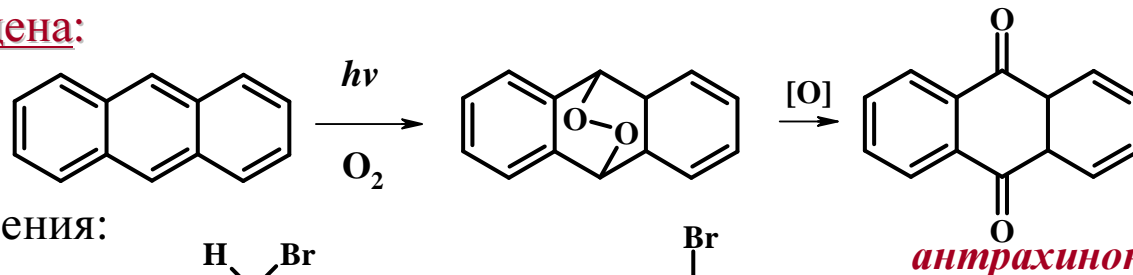


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

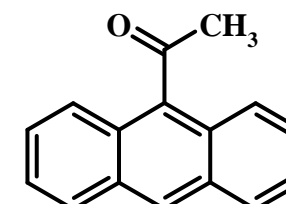
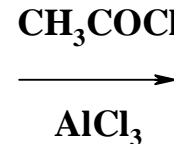
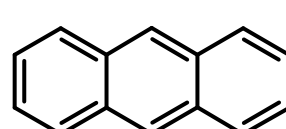
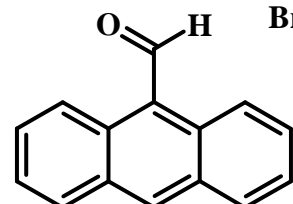
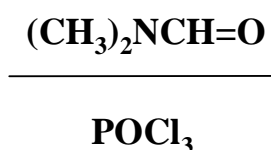
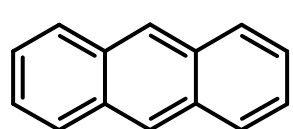
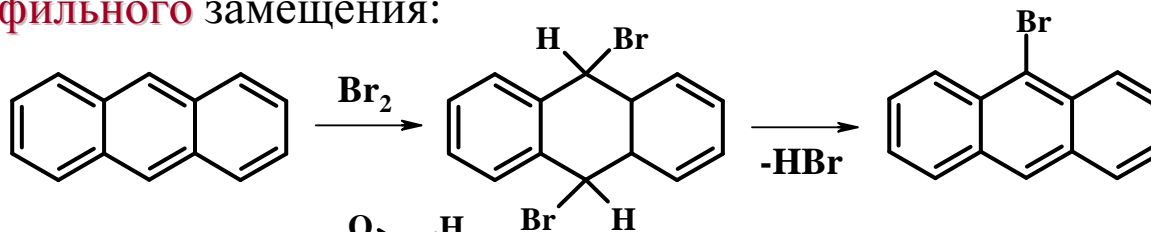
Аннелированные ароматические углеводороды: **антрацен**

Реакционная способность антрацена:

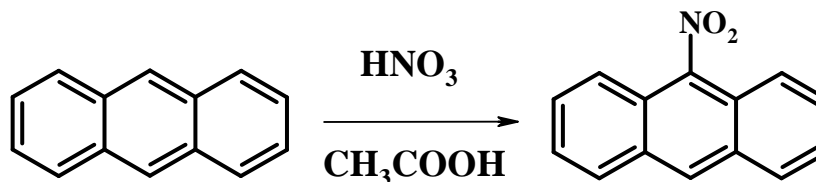
Фотоокисление антрацена:



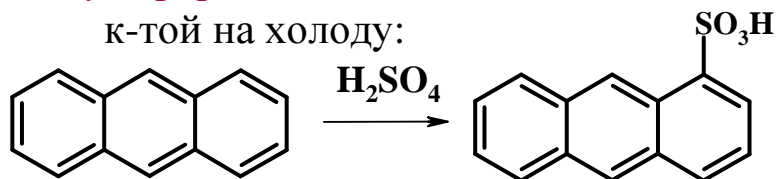
Реакции **электрофильного** замещения:



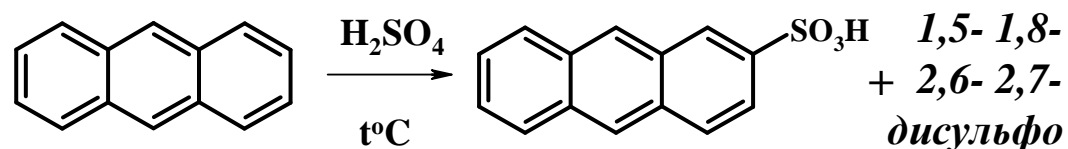
Нитрование разбавленной HNO_3 ,
концентрированная окисляет до
антрахинона:



Сульфирование конц.
к-той на холоду:

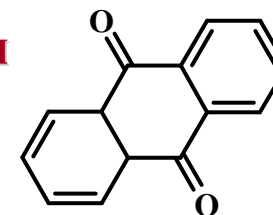


Сульфирование разб.
к-той при нагревании:

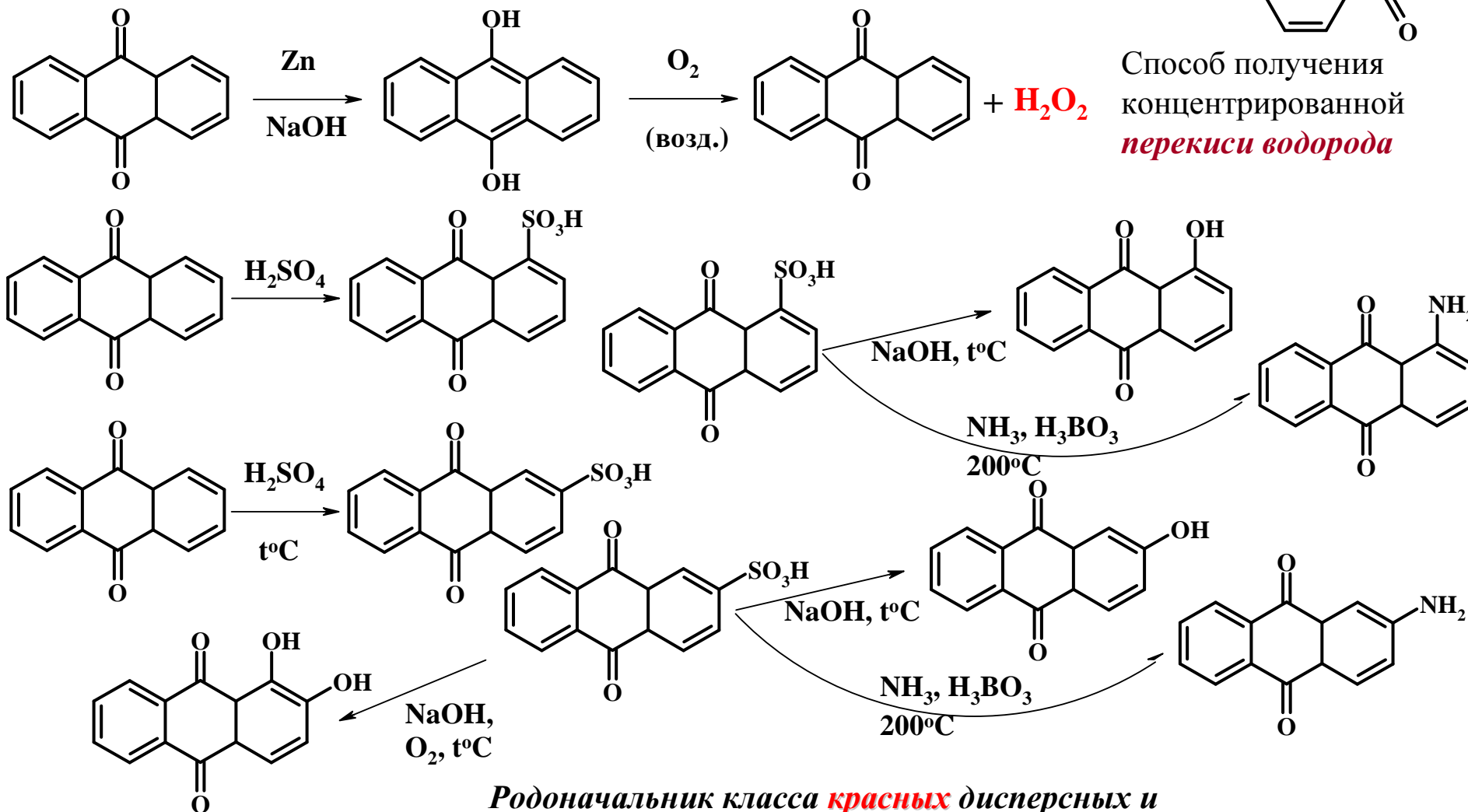


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **антрацен**



Антрахинон, антрахиноновые красители:



Способ получения концентрированной *перекиси водорода*

Ализарин

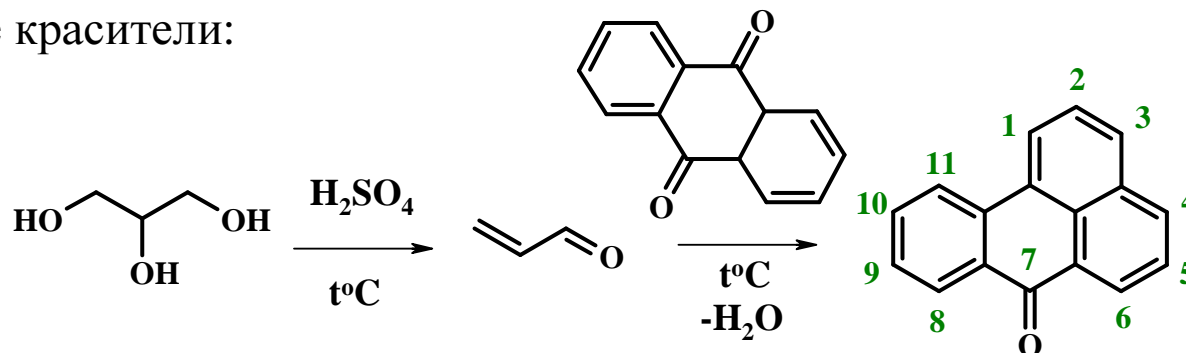
Родоначальник класса **красных** дисперсных и протравных красителей для ткани

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

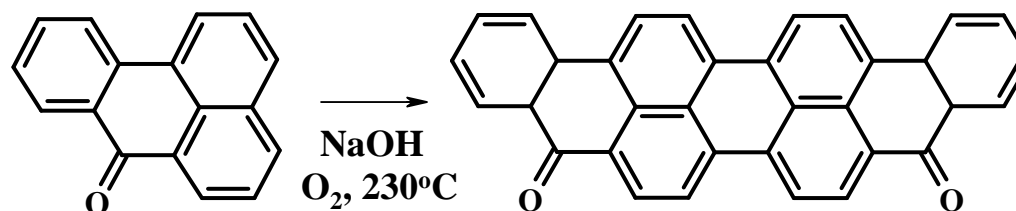
Аннелированные ароматические углеводороды: **антрацен**

Антрахинон, антрахиноновые красители:

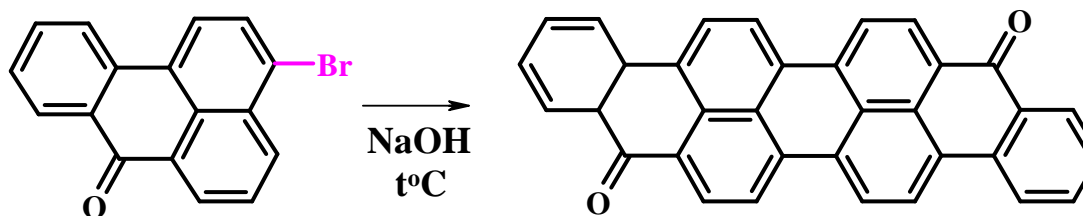
Нагревание антрахинона с глицерином и серной кислотой дает **бензантрон**:



Щелочное плавление **бензантрона** приводит к его окислительной конденсации в **виолантрон**, **кубовый краситель синего цвета**:



Щелочное плавление **продукта бромирования бензантрона** приводит к его конденсации в **изовиолантрон**, **кубовый краситель фиолетового цвета**:

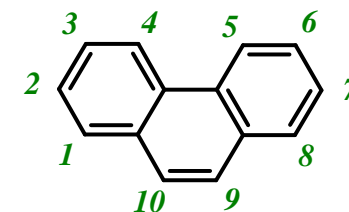


Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **фенантрен**

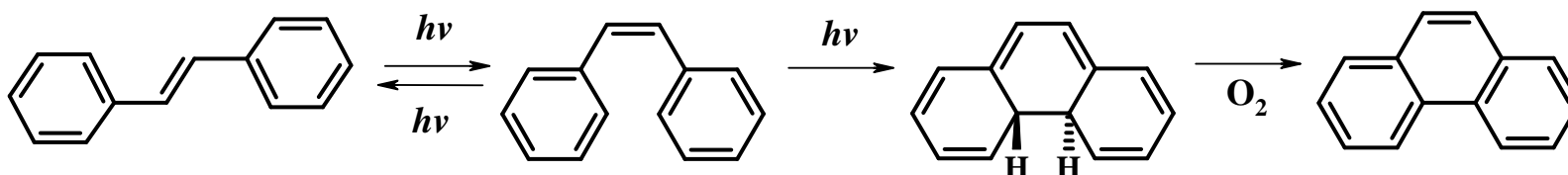


Стандартная
нумерация:

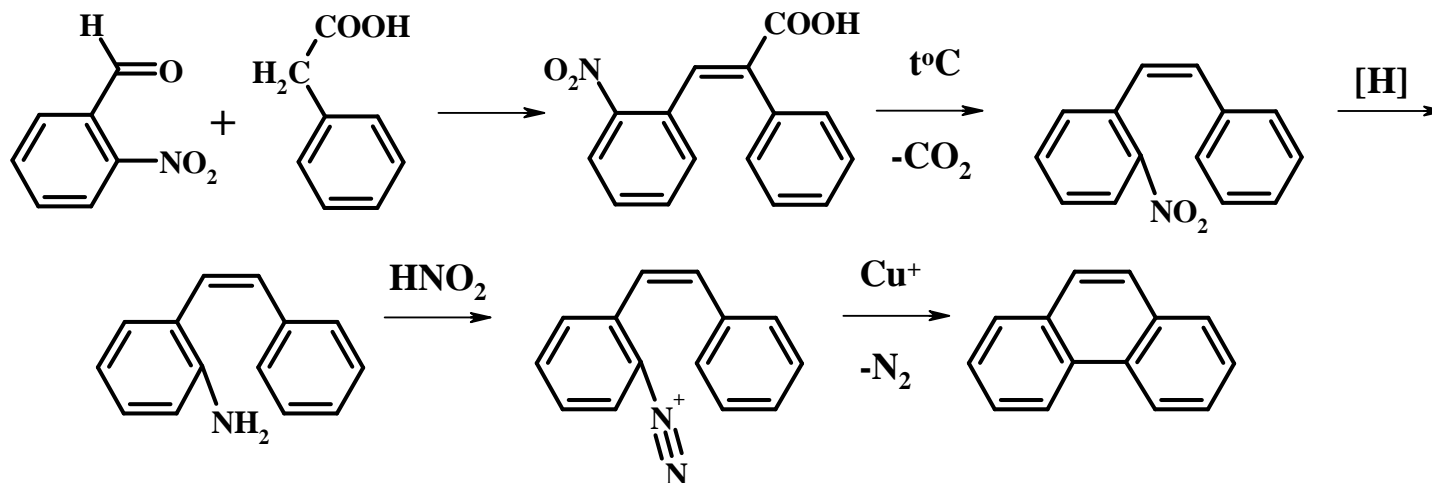


Способы получения:

1. Выделение из каменноугольной смолы
2. Пиролиз стильбена, о,о'-диметилдифенила, смеси дифенил/этилен и т.д.
3. **Фотоциклизация** цис-стильбена (вторичный фотохимический процесс, сопровождающий его фотохимическую *цис-транс* изомеризацию)



4. Синтез **Пшорра**:



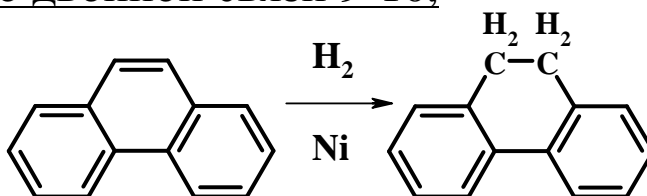
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **фенантрен**

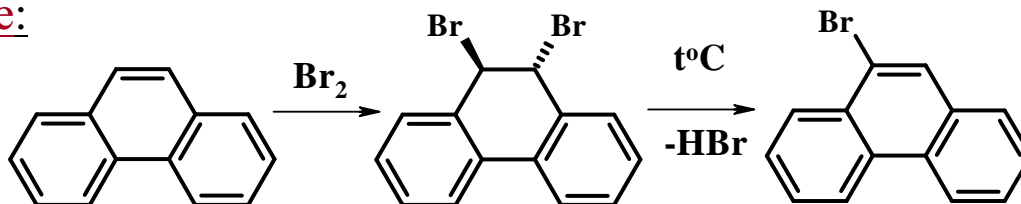
Фенантрен еще более «непределен», чем антрацен, т.к. содержит реакционноспособную связь C₉-C₁₀

Реакции присоединения по двойной связи 9-10,

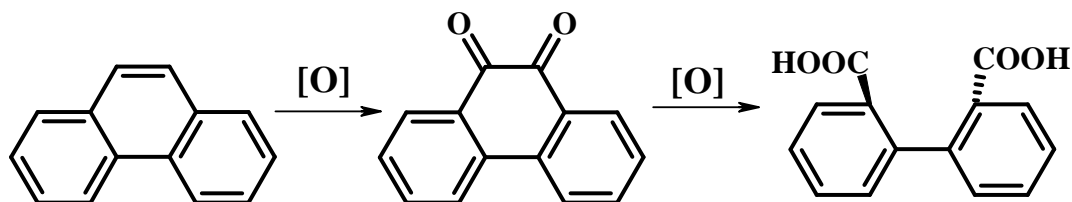
гидрогенизация:



Галогенирование:



Окисление (например, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄):



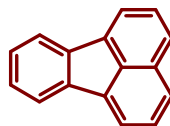
*дифеновая
кислота*

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

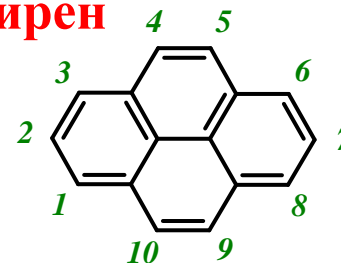
Аннелированные ароматические углеводороды: **пирен**

Получение – из высококипящей фракции $C_{16}H_{10}$ (370-390°C) каменноугольной смолы,

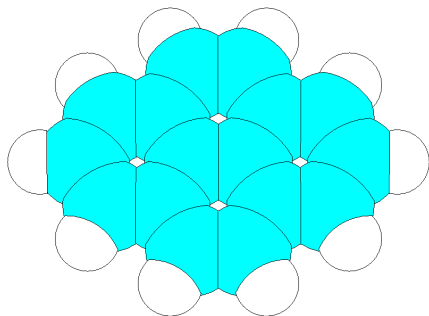
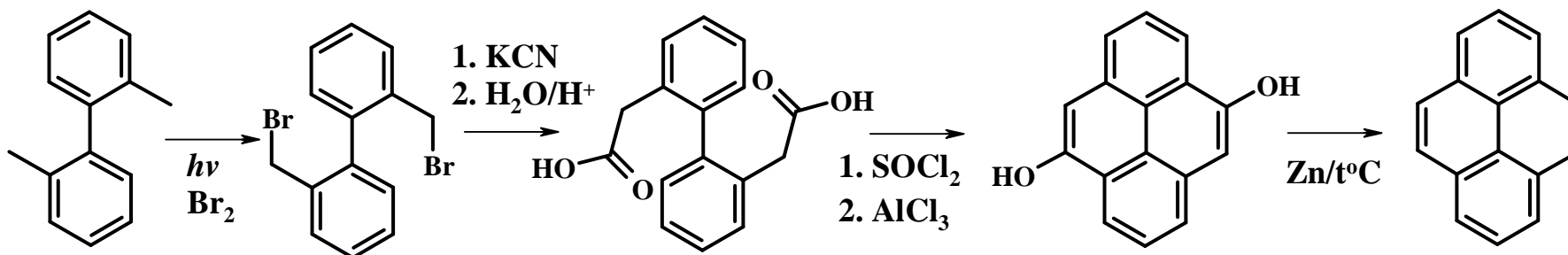
необходимо отделение от **флуорантена**



Стандартная нумерация:



Первый лабораторный синтез **пирена**:

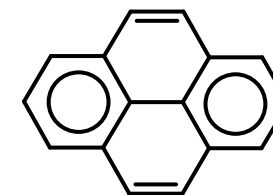


Пирен:

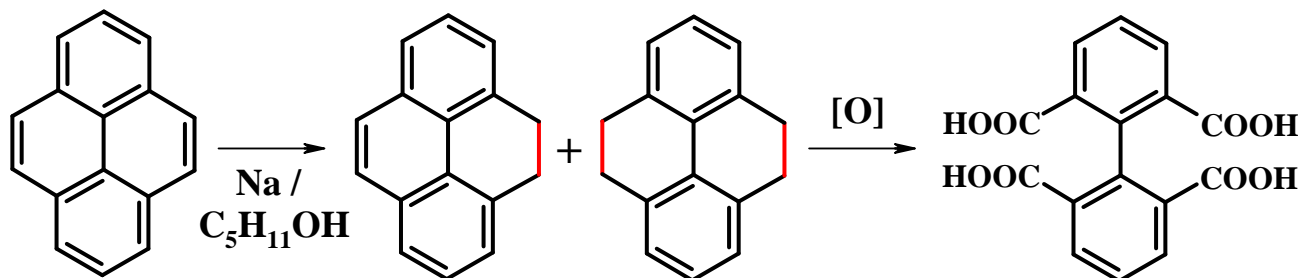
НЕКАНЦЕРОГЕННЫЙ,

АРОМАТИЧНЫЙ

По
длинам
связей:



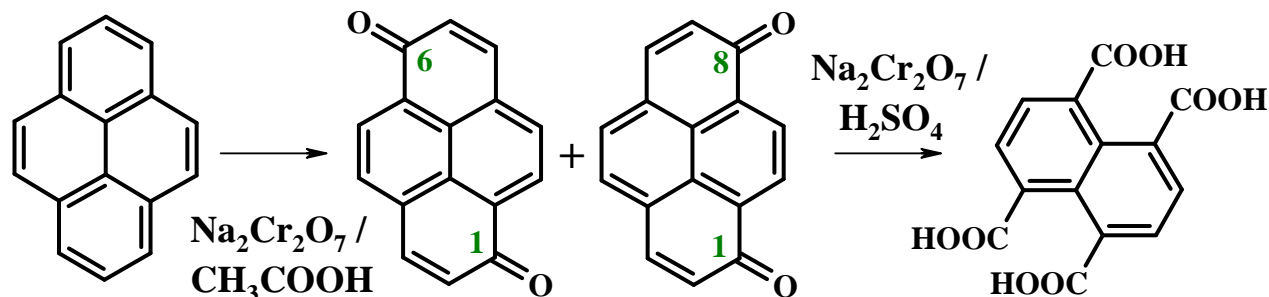
Гидро-
гени-
зация:



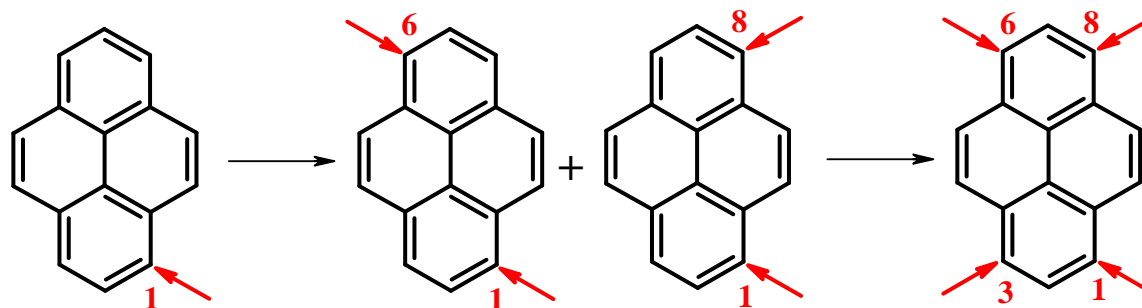
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **пирен**

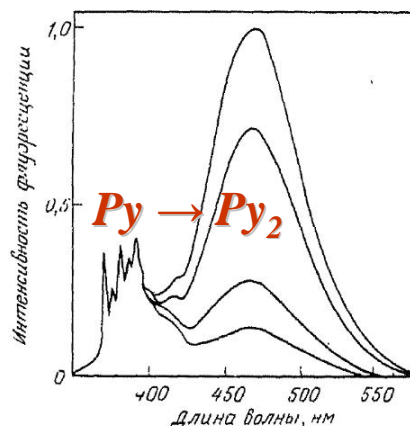
Окис-
ление:



Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование...



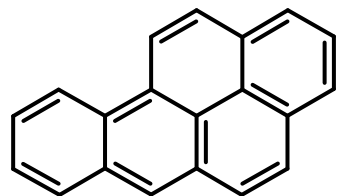
В молекулярной биофизике **флуоресценция пирена** используется для оценки **локальной микровязкости** липидных мембран и гидрофобных полостей белковых глобул



Константа скорости перехода мономер (Py^*) \rightarrow димер (Py_2^*) в точности равна диффузионной, т.о. из соотношения интенсивностей полос флуоресценции **пирена** вычисляют локальную вязкость

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

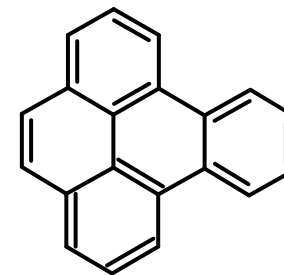
Аннелированные ароматические углеводороды: **бензопирены**



Бензо[а]пирен

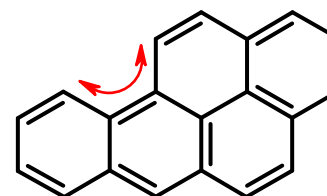


КАНЦЕРОГЕНЫ, считается, что **бензо[а]пирен** инициирует развитие «болезни лондонских трубочистов» - рака легких



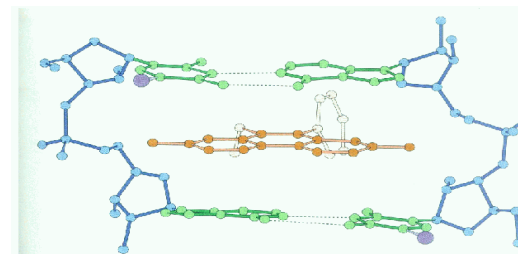
Бензо[е]пирен

Одно время считалось, что структурным признаком канцерогенности **бензо[а]пирена** является наличие «фенантреноподобной впадины». На данный момент однозначное подтверждение этой теории отсутствует.



ПДК в воздухе
 10^{-9} г/м³

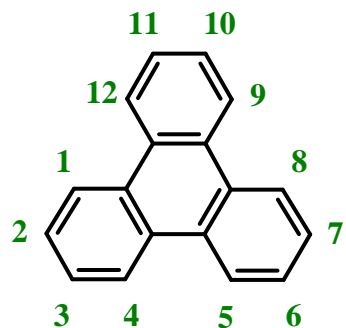
МУТАГЕНЫ: **интеркалируют** в двойную спираль ДНК, препятствуют **транскрипции** – синтезу РНК, на основе которой будет осуществляться синтез белка, т.о. нарушают процесс передачи наследственной информации



Ароматичность **бензо[а]пирена** ярко выражена, вступает в реакции азосочетания подобно активированной ароматике типа фенолов или анилинов

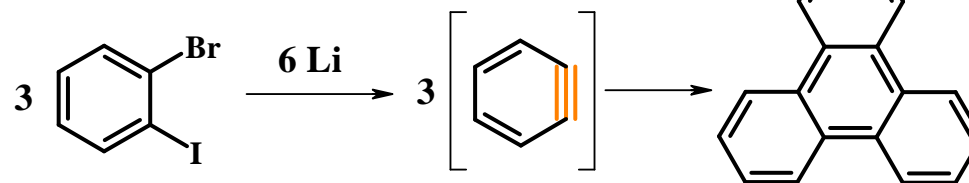
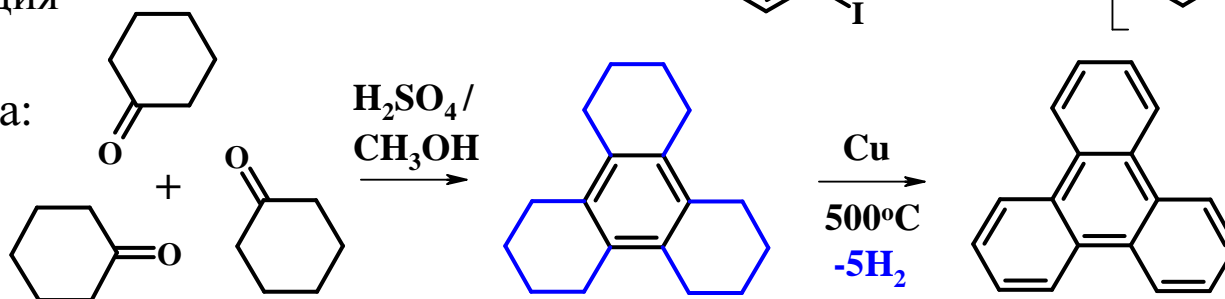
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **трифенилен**

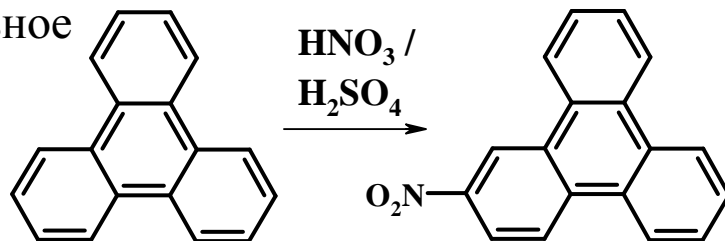


Выделяется из каменноугольной смолы, может быть получен в числе многочисленных продуктов пиролиза бензола, а также как результат тримеризации дегидробензола:

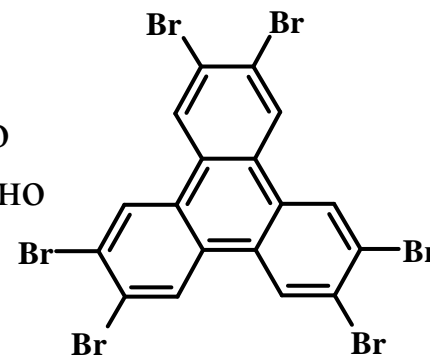
Конденсация
цикло-
гексанона:



Электрофильное
замещение в
положение 2:

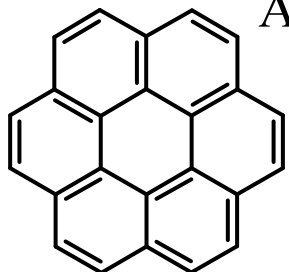


При избытке
электрофильного
реагента возможно
полизамещение:



КАНЦЕРОГЕННЫЙ ЭФФЕКТ не обнаружен !!!

Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ



Аннелированные ароматические углеводороды: **коронен**

Иногда это соединение называют «супербензол», энергия его ароматической стабилизации ~ на 17% выше, чем у бензола



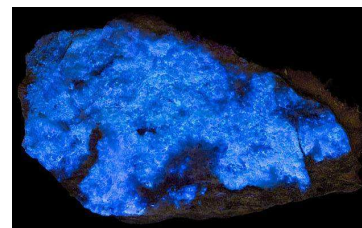
Может быть выделен из каменноугольной смолы

Коронен – одно из немногих ароматических соединений, встречающихся на Земле в самородном виде, – достаточно редкий минерал **КАРПАТИТ** (впервые обнаружен в Закарпатье в 1955 г., обнаружен также на Камчатке/Россия и в Калифорнии/США)

КАРПАТИТ в
дневном свете

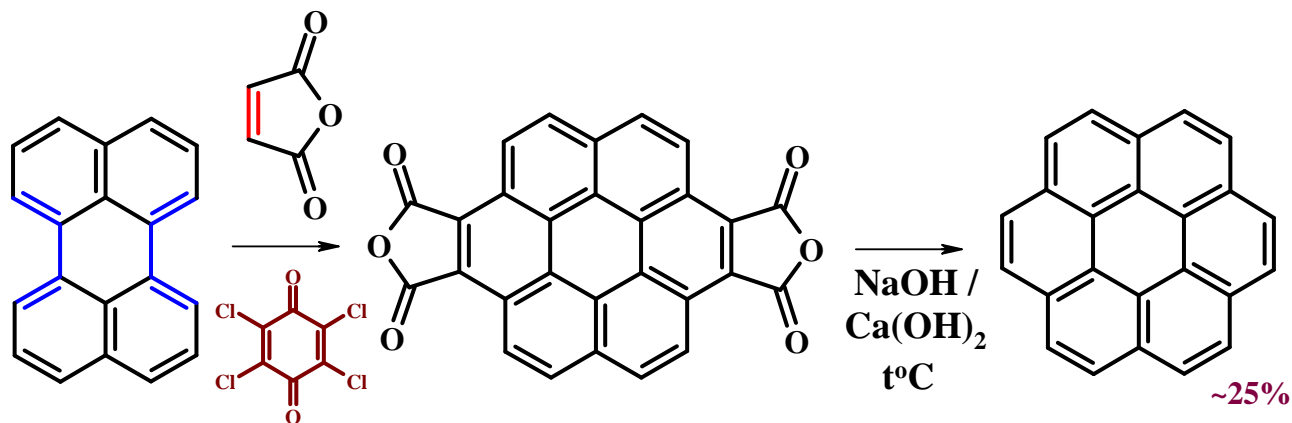


КАРПАТИТ при
ультрафиолетовом
освещении



$T_{пл} \sim$
 $440^{\circ}C$

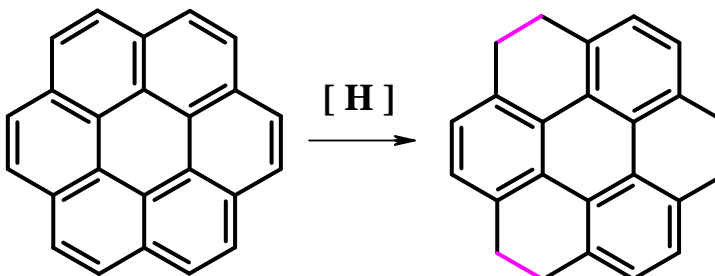
Лабораторный синтез
на основе **перилена**:
циклоприсоединение
малеинового ангидрида
по Дильсу-Альдеру,
окисление **хлоранилом**
и вакуумная возгонка с
натронной известью



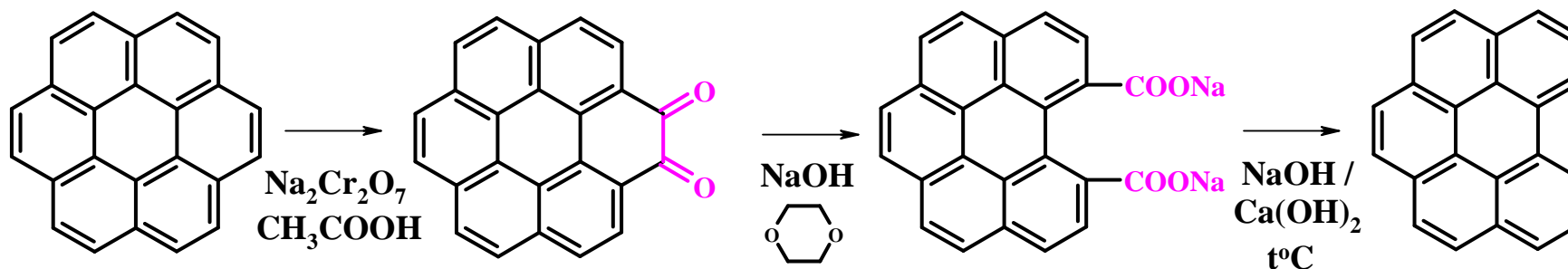
Органическая химия (11) – полиядерные ароматические УВ

Аннелированные ароматические углеводороды: **коронен**

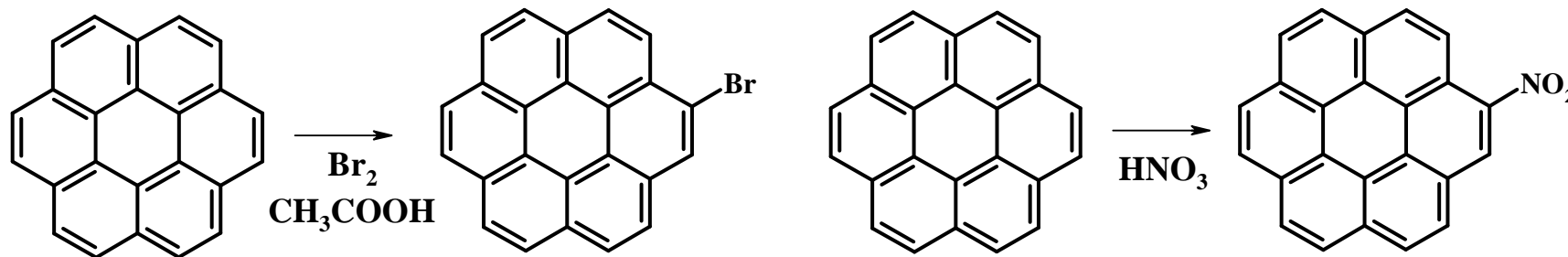
Гидрогенизация (H_2/Pd):



Окисление:

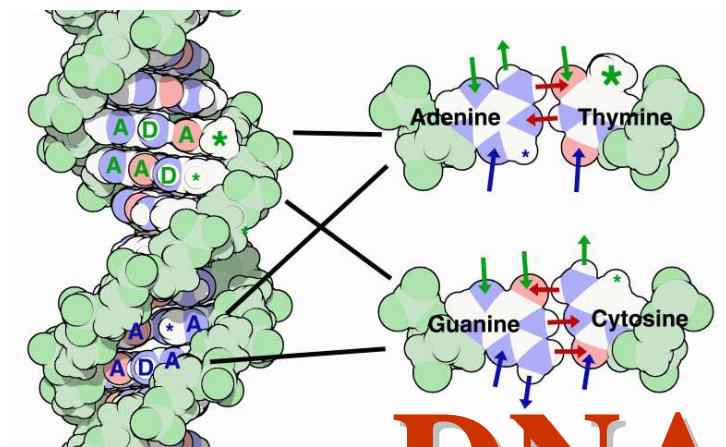


Реакции **электрофильного** замещения:



При избытке электрофильных реагентов возможно образование продуктов полизамещения

Органическая химия (12) – гетероциклические соединения



DNA

