Benzen i policiklički aromatski spojevi

Šibalić, Darijo

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:344354

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Darijo Šibalić

Benzen i policiklički aromatski spojevi

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUTDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet
Organska kemija

Benzen i policiklički aromatski spojevi

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač

Student: **Darijo Šibalić** MB: 3346/10

Mentor: **doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač**

Predano:

Pregledano:

Ocjena: **Potpis mentora:**

BENZEN I POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI

SAŽETAK

Završni rad se sastoji od tri cjeline. Prvi dio obuhvaća povijesni tok otkrića i određivanja kemijske strukture benzena. Na samom početku je navedena osnovna primjena benzena u industriji kako bi se naglasila važnost proučavanja same strukture i kemijskih reakcija benzena te njegovih derivata. Nakon što je otkrivena struktura benzena postalo je jasno da je potrebno objasniti i aromatski karakter molekule i na samom kraju osnovne reakcije u kojima benzen sudjeluje. Tu dolazimo do druge cjeline koji obuhvaća elektrofilnu aromatsku supstituciju karakterističnu za benzen. Drugi dio je ujedno i poveznica između prvog i trećeg dijela završnog rada. Budući da se treći dio sastoji od objašnjavanja strukture policikličkih aromatskih ugljikovodika (naftalen, antracen, fenantren) a predstavljaju kondenzirane prstene benzena jasno je da i policiklički ugljikovodici ulaze u reakcije elektrofilne aromatske supstitucije na isti način kao i benzen, stabilizirani rezonantnim strukturama.

KLJUČNE RIJEČI: benzen, aromatski karakter, elektrofilna aromatska supstitucija, naftalen, antracen, fenantren

BENZENE AND POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS

SUMMARY

The final work consists of three parts. The first part includes historical course of discovery and determination of the chemical structure of benzene. At the beginning of the specified basic use of benzene in the industry in order to emphasize the importance of studying the structure and chemical reactions of benzene and its derivatives. Having discovered the structure of benzene has become clear that it is necessary to explain the aromatic character of the molecule and at the end of the primary reaction in which benzene is participating. Which leads us to another unit that includes electrophilic aromatic substitution characteristic of benzene. The second part is the link between the first and the third part of the final work. As the third part consists of explaining the structure of polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, anthracene, phenanthrene) and are fused benzene rings clearly and polycyclic hydrocarbons entering the electrophilic aromatic substitution reactions in the same way as benzene, stabilized resonance structures.

KEY WORDS: benzene, aromatic character, electrophilic aromatic substitution, naphthalene, anthracene, phenanthrene

Sadržaj

1. UVOD 1

2. BENZEN 3

2.1. Primjena benzena 3

2.2. Sruktura benzena 5

2.3. Aromatičnost benzena 8

3. ELEKTROFILNA AROMATSKA SUPSTITUCIJA 10

3.1. Opći mehanizam elektrofilne aromatske supstitucije 12

3.1.1. Halogeniranje benzena 14

3.1.2. Nitriranje benzena 16

3.1.3. Sulfoniranje benzena 18

3.1.4. Friedel-Crafts-ovo alkiliranje 19

3.1.5. Friedel-Crafts-ovo aciliranje 20

4. POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI 21

4.1. Naftalen 21

4.1.1. Izomeri derivata naftalena 23

4.1.2. Dobivanje i reakcije naftalena 24

4.1.2.1. Reakcije adicije 25

4.1.2.2. Reakcije supstitucije 27

4.1.3 Derivati naftalena 30

4.1.3.1. Alkilni derivati 30

4.1.3.2. Naftoli 30

4.1.3.3. Halogenirani naftaleni 32

4.1.3.4. Naftilamini 32

4.1.3.5. Sulfonirani naftoli 32

4.1.3.6. Aminonaftoli 33

4.1.3.7. Naftokinoni 34
4.2. Antracen 36
4.3. Fenantren 41
LITERATURA 444

1. UVOD

Osnovni cilj završnog rada je prikazati široki spektar reakcija u koje ulazi benzen po principu osnovnog mehanizma elektrofilne aromatske supstitucije te primjenu zakonitosti samog mehanizma na kondenzirane prstene benzena kao što su naftalen, antracen i fenantren.

Na samom početku objašnjeno je otrkiće benzena, a zatim i primjena benzena u industriji. Nadalje, kako bi došli do osnova reakcija u koje benzen ulazi potrebno je razjasniti njegovu strukturu. Bilo je potrebno osmisliti strukturu koja sadrži šest ugljikovih i šest vodikovih atoma. Predložene su mnoge kombinacije ali kao najispravnijom i najboljom se pokazala ciklička struktura dok je povezanost između cikličkih alkana i benzena prvi dokazao Adolf von Baeyer.

Nakon što je Kekulé predložio strukturu benzena bilo je jasno da dvostruke veze u molekuli nisu lokalizirane nego postoji delokalizacija dvostrukih veza. Nedugo zatim, difrakcijom x-zraka utvrđena je duljina veze između susjednih ugljikovih atoma te je potvrđena delokalizacija dvostrukih veza budući da su sve veze između ugljikovih atoma jednake. Prema tome, i svi kutovi su jednaki što znači da su svi ugljikovi atomi u benzenskom prstenu ekvivalentni što je značilo potvrdu postojanja samo jednog monosupstituiranog derivata benzena.

Prilikom utvrđivanja aromatskog karaktera benzena, Hückel-ovo pravilo pronalazi svoju primjenu na benzenu te zajedno sa ostalim karakteristikama strukture benzena dolazimo do potvrde da je benzen aromatski spoj te kao takav ulazi u reakciju elektrofilne aromatske supstitucije koja obuhvaća tri stupnja. Budući da benzen posjeduje dvostruke veze, smatralo se da benzen ulazi u reakcije karakteristične za nezasićene spojeve kao što je adicija. Međutim, ukoliko bi došlo do reakcije adicije na benzenu, molekula bi izgubila aromatski karakter jer bi se narušila njegova struktura, a i potrebna je puno veća energija za reakciju nego što je to kod supstitucije.

Prema općem mehanizmu elektrofilne aromatske supstitucije, završni rad obuhvaća pet osnovnih reakcija na benzenu.

Na kraju dolazimo do policikličkih aromatskih spojeva koji predstavljaju kondenzirane prstene benzena. Tri najjednostavnija predstavnika policikličkih aromatskih spojeva su naftalen, antracen i fenantren. Kao što je već rečeno, oni predstavljaju kondenzirane prstene benzena pa prema tome sva pravila elektrofilne aromatske supstitucije koja vrijede za benzen mogu se primijeniti i kod policikličkih aromatskih spojeva. Najveću primjenu policikličkih aromatskih spojeva pronalazimo u industriji boja, a budući da ulaze u mnoge reakcije kao i benzen od velikog značaja je postavljanje određenih uvjeta reakcije kao što je to slučaj kod sulfoniranja naftalena jer se mogu dobiti dva izomera naftalensulfonske kiseline koja se onda dalje prevodi u određeni izomer naftola koji se koristi u reakciji kopulacije sa diazonijevim solima za dobivanje boja. Kod antracena najveće značenje dobiva antrakinon jer

je ustanovljeno da su ugljikovi atomi u položaju 9 i 10 najreaktivniji te se još nazivaju *meso*-ugljikovi atomi. Dalje su objašnjene tri metode sinteze fenantrena koje su se pokazale od velikog značaja budući da se pomoću njih mogu dobiti mnogobrojni derivati fenantrena.

2. BENZEN

Uz mnoštvo alifatskih spojeva, odavno je poznato da postoje i mnogi drugi spojevi koji također posjeduju ugljikovodični dio ali s većim odnosom ugljika prema vodiku i s bitno različitim kemijskim svojstvima od alifatskih spojeva. Takvi spojevi najčešće imaju ugodan miris. Npr. eterične komponente hlapljivih ulja karamfila, cimeta, anisa, gorkih badema i vanilije posjeduju takva svojstva. Ugljikovodik priređen dekarboksilacijom benzojeve kiseline, izoliran iz aromatične tvari benzojeve smole dobio je ime benzen. Drugi po redu u homolognom nizu aromatskih spojeva je toluen a ime je dobio zbog načina dobivanja - suhom destilacijom iz tolu-balzama. Joseph Loschmidt (austrijski fizičar i profesor na Univerzitetu u Beču) je 1861. godine prvi utvrdio da se većina aromatskih spojeva može smatrati derivatima benzena (C_6H_6), upravo kao što se alifatski spojevi smatraju derivatima metana. Od tada se naziv *aromatski spojevi* primjenjuju na one spojeve koji posjeduju karakteristična kemijska svojstva benzena.

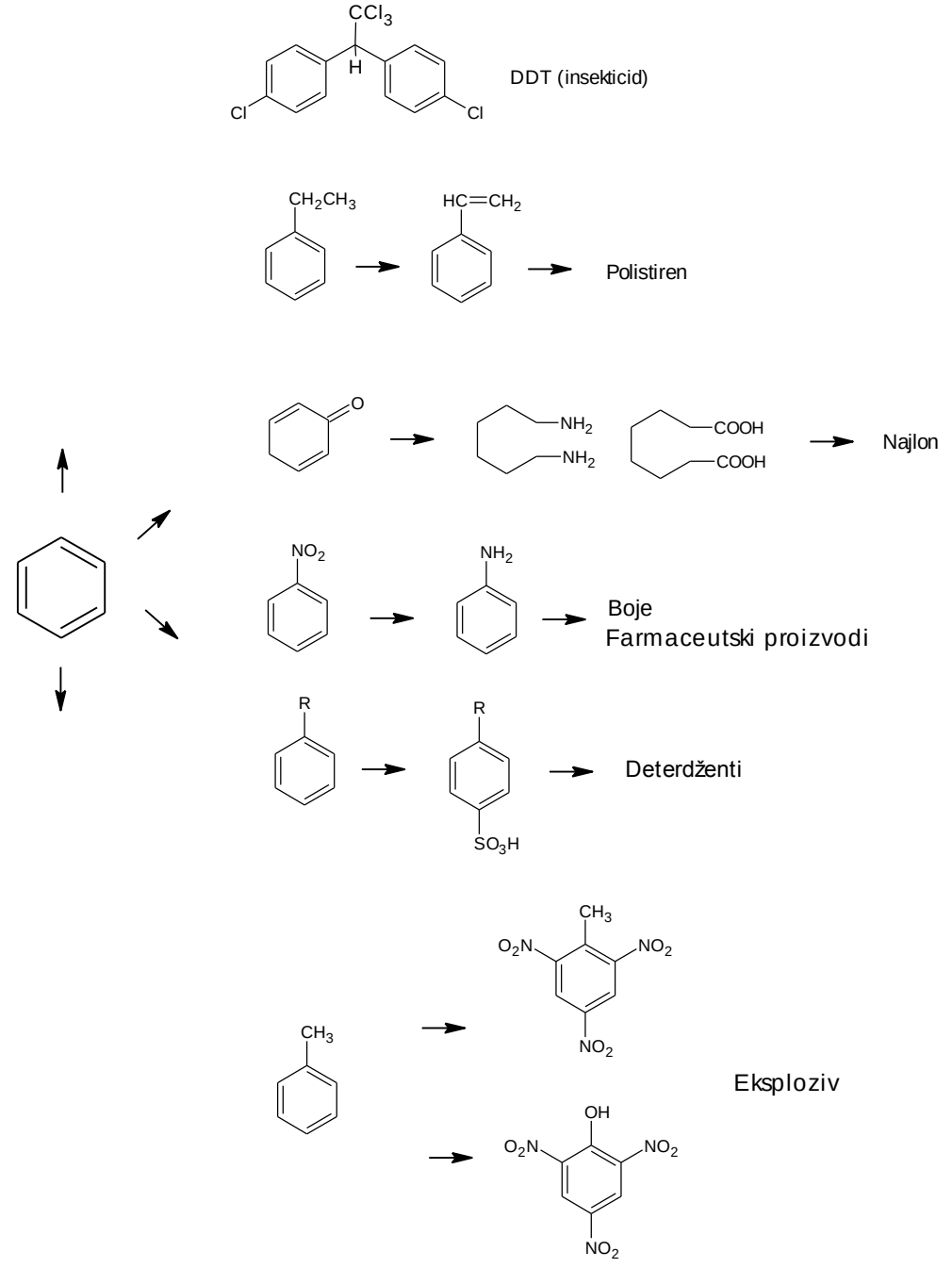
Iako je bio poznatiji po svome radu na elektricitetu i magnetizmu, Michael Faraday je dao izvanredne priloge i na području kemije. Budući da se tijekom druge polovice 18. stoljeća u Engleskoj proizvodio rasvjetni plin termičkom razgradnjom masnih ulja, kao nepotrebni produkt prilikom komprimiranja razvedenog plina izdvajala se lagana tekućina iz koje je Faraday 1825. destilacijom i kristalizacijom izolirao spoj koji je nazvao *bicarburet of hydrogen*. Eilhard Mitscherlich (profesor kemije na Univerzitetu u Berlinu) 1833. godine objavio je izolaciju istog ugljikovodika dobivenog destilacijom benzojeve kiseline s vapnom. On je svoj proizvod nazvao benzin ali je Liebig (izdavač *Annalen der Chemie*) tvrdio da bi više odgovarao naziv benzol (gdje nastavak -*ol* označava tekućinu; lat. *oleum*, ulje). Međutim u engleskoj i francuskoj literaturi ovaj je naziv izmijenjen u benzen jer je završetak *–ol* rezerviran za alkohole.

2.1. Primjena benzena

Benzen je bezbojna i zapaljiva tekućina, ugodnog mirisa, točke vrelišta 80,1 °C, relativno visoke točke tališta 5,5 °C. Posjeduje potencijalno kancerogena svojstva ali je važno otapalo u industriji i prekursor za sinteze različitih boja. Prirodan je sastojak u sirovoj nafti ali se može sintetizirati i iz drugih sastojaka nafte.

U 19. i početkom 20. stoljeća benzen se koristio kao losion nakon brijanja zbog ugodnog mirisa. Prije 1920. godine benzen se učestalo koristio kao otapalo u industriji, najviše za odmaščivanje metala. Nakon što je otkrivena njegova potencijalna toksičnost (povezanost sa leukemijom) benzen je zamijenjen drugim otapalima kao što je toluen koji ima slična svojstva ali nije kancerogen.

1903. Ludwig Roselius popularizirao je upotrebu benzena za uklanjanje kofeina iz kave, međutim taj je proces ubrzo obustavljen. Zbog zabrinutošću za zdravlje i mogućnosti prelaska u vodu, u SAD-u su uvedene stroge kontrole koje nalažu da udio benzena u nafti mora biti oko 1%. Danas specifikacije u Europi također nalažu da količina benzena ne smije prelaziti granicu od 1%. Benzen se danas uglavnom koristi kao reaktant da dobivanje drugih spojeva. Benzen se najviše koristi za dobivanje derivata stirena koji se koristi za dobivanje polimera i plastike, fenol za dobivanje smole i ljepila.



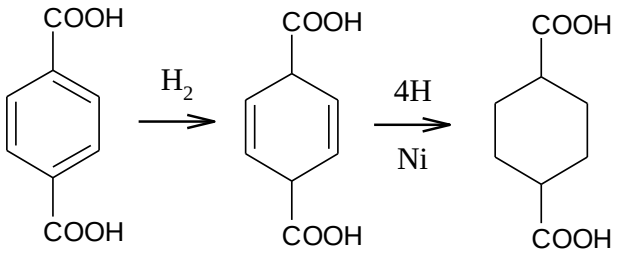
Slika 1 Primjena benzena u industriji kao prekursora važnih spojeva

2.2. Sruktura benzena

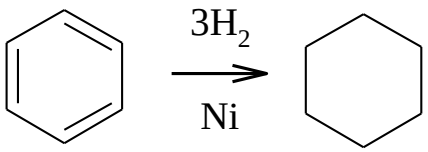
August Kekulé (sveučilište u Bonnu) je prvi odredio formulu benzena 1865. god. Prema njegovu prijedlogu šest atoma ugljika nalaze se u uglovima pravilnog šesterokuta, a na svakom je vezan po jedan vodikov atom.

U benzenu su svi ugljikovi atomi ekvivalentni, baš kao i svi vodikovi atomi. Dakle, zamjena bilo kojeg vodikovog atoma benzena daje isti monosupstituirani produkt. U reakcijama disupstitucije, uvijek postoje tri izomera disupstituiranog derivata benzena koji se nazivaju *ortho-*, *meta-*, i *para-* izomer. Iz podataka koje je dao Faraday vidljivo je da benzen ima molekularnu formulu C_6H_6. Budući da alkan s istim brojem ugljikovih atoma ima molekularnu formulu C_6H_{14} moglo bi se očekivati da je benzen jako nezasičen. On je naprotiv skoro toliko stabilan prema oksidaciji i uobičajenim reakcijama adicije kao i zasićeni ugljkovodici.

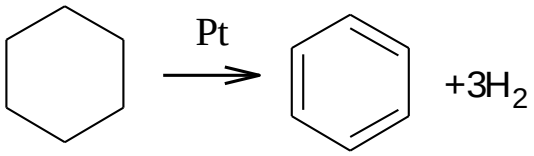
Među prvima koji je dokazao povezanost cikličkih alkana i benzena bio je Adolf von Baeyer (njemački kemičar) koji je utvrdio da se *p*-benzendikarboksilna kiselina može reducirati s nascentnim vodikom u cikloheksadiendikarboksilnu kiselinu, a kasnije se može hidrogenacijom prevesti u cikloheksandikarboksilnu kiselinu. Na ovaj način su po prvi put povezali spojeve cikloheksana i benzena te je uvjerljivo dokazana prisutnost šesteročlanog prstena u benzenu.



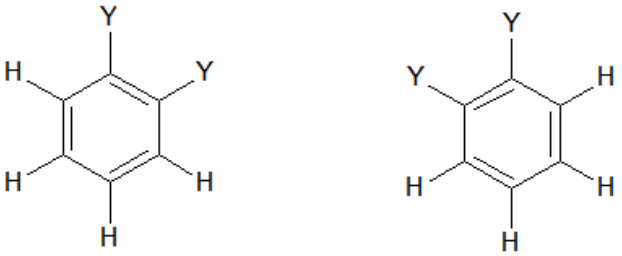
1900. godine Paul Sabatier (francuski kemičar) je dokazao koristeći metodu hidrogenacije nezasićenih spojeva molekularnim vodikom uz pomoć nikla kao katalizatora, isti međusobni odnos benzena i cikloheksana.



1912. Nikolay Dimitrievich Zelinsky (Ruski kemičar) je izveo povratnu reakciju – *aromatizaciju* cikloheksana u benzenu uz pomoć katalizatora platine.

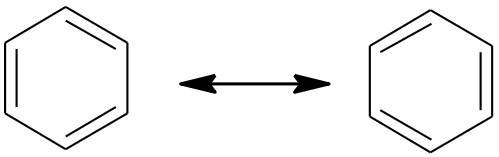


U konačnici benzen i njegove homologe može predstavljati formula C_nH_{2n-6} koja zbog očite monocikličke strukture benzena, mora značiti prisutnost u njemu tri dvostruke veze. Nakon što je riješena problematika same strukture benzena, postavilo se drugo pitanje o postojanju dva *ortho*-izomera kao što je prikazano na strukturama (a) i (b) i to jedan u kojem su dva ugljikova atoma koji nose Y-grupe međusobno vezana jednostrukim vezama (a) i drugi u kojemu su oni vezani dvostrukom vezom (b).



(a) (b)

Kekulé je dao uvod u posebnu hipotezu brzog premještanja dvostrukih veza u benzenu kako bi održao svoju formulu koja se izražava dvostrukom strelicom između dviju formula te se položaji dvostrukih veza ne smatraju fiksnim.



I u konačnici ostalo je riješiti problem duljine veza između susjednih ugljikovih atoma u prstenu benzena. U etanu i drugim zasičenim spojevima udaljenost između susjednih ugljikovih atoma iznosi 0,154 nm, u etilenu je razmak ugljik-ugljik 0,134 nm. Kod spojeva koji sadrže i jednostruke i dvostruke veze oba su razmaka utvrđena dok se kod benzena može naći samo jedna veličina za dužinu veze ugljik-ugljik a ona iznosi 0,139 nm što je utvrđeno difrakcijom X-zraka.

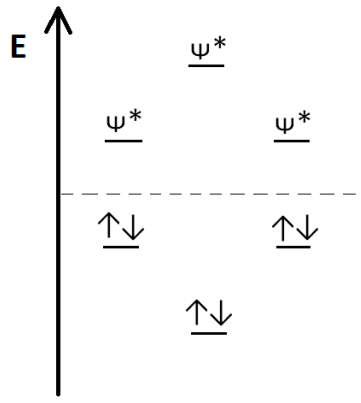
2.3. Aromatičnost benzena

Aromatski organski spojevi su spojevi koji se sastoje od planarnog prstena čiji sustav sadrži oblak delokaliziranih π elektrona. 1931. godine Erich Hückel (njemački kemičar i fizičar) je predložio teoriju koja je pomogla u definiranju aromatskih svojstava planarnih molekula. Njegovo pravilo kaže da ako ciklička, planarna molekula posjeduje 4n+2 π elektrona smatra se aromatskom molekulom. To je pravilo danas poznato kao *Hückel-ovo pravilo.*

Da bi neka molekula bila aromatična, mora zadovoljavati slijedeća pravila:

- molekula mora biti ciklička (prstenasta),
- svaki atom u prstenu mora biti okružen *p*-orbitalama s obiju strana (potpuno preklapanje), odnosno mora imati iznad i ispod ravnine molekule kontinuirani oblak π delokaliziranih elektrona,
- molekula mora biti planarna (svi atomi u prostoru leže u jednoj ravnini),
- mora imati odgovarajući broj π elektrona odnosno mora zadovoljavati Hückel-ovo pravilo (*4n+2*) gdje je *n* prirodni broj počevši od nule.

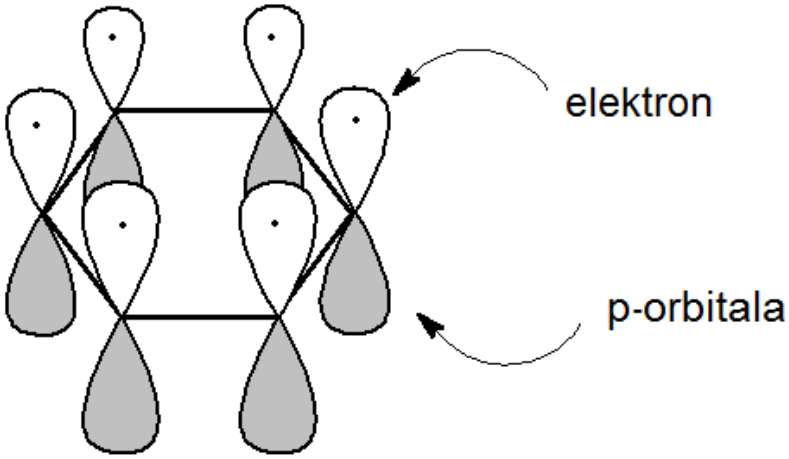
Prema Hückel-ovoj teoriji molekulskih orbitala, spoj je osobito stabilan ako su sve njegove vezne molekulske orbitale ispunjene elektronskim parom. Ta činjenica je točna za aromatske spojeve što znači da su oni izrazito stabilizirani rezonancijom. Kod aromatskih spojeva, dva elektrona popunjavaju molekulsku oritalu s najnižom energijom, a četiri elektrona popunjavaju svaku slijedeću energetsku razinu. Time su popunjene sve vezne orbitale, dok protuvezne molekulske orbitale[1] ostaju prazne, što u konačnici daje ukupno 4n+2 π elektrona. Na primjeru benzena možemo vidjeti kako to pravilo primijeniti i u praksi. Benzen ima 6 π elektrona. Prva dva elektrona zauzimaju najnižu energetsku orbitalu. Preostala četiri elektrona popunjavaju slijedeću orbitalu na enegretskoj razini. **Slika 2** prikazuje vezne molekulske orbitale koje su popunjene, dok su protuvezne prazne.



Slika 2 Energetski dijagram molekulskih orbitala benzena

[1] Oznaka za protuvezne molekulske orbitale ψ*

Kod određivanja pravila aromatičnosti bitno je razlikovati koji elektroni sudjeluju u stvaranju dvostruke veze odnosno π-veze. sp^2 hibridizacijom svaki atom ima po jednu *p*-nehibridiziranu orbitalu. Ako je svaka ciklčka molekula sp^2 hibridizirana to znači da je molekula u potpunosti konjugirana (ima po jednu *p*-orbitalu od svakog atoma) a elektroni u *p*-orbitalama su ujedno π elektroni. U cikličkim ugljikovodicima s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama, svaki ugljikov atom je povezan s jednim vodikovim i dva susjedna ugljikova atoma. Prema tome, svaki ugljikov atom je sp^2 hibridiziran i posjeduje *p*-nehibridiziranu orbitalu.

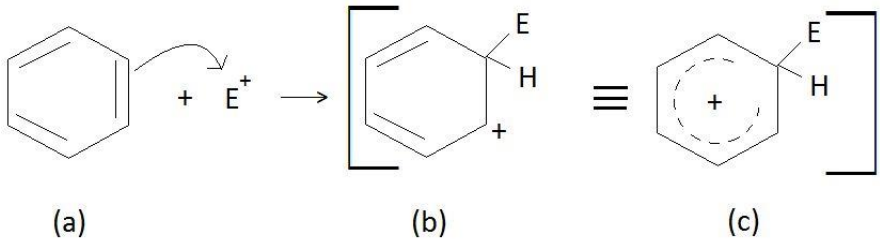


Slika 3 Prikaz *p*-orbitala molekule benzena

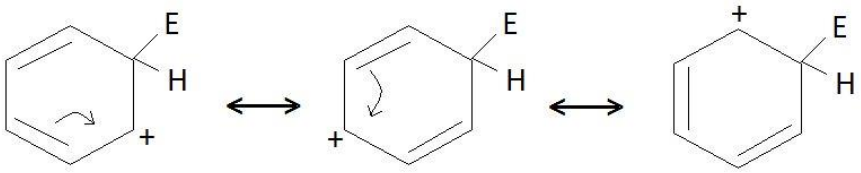
Svaka dvostruka veza (π veza) uvijek sadrži 2 π elektrona. Benzen ima tri dvostruke veze što znači da ima 6 π elektrona. Ta činjenica zadovoljava Hückel-ovo pravilo aromatičnosti.

3. ELEKTROFILNA AROMATSKA SUPSTITUCIJA

Benzen i njegovi homolozi ulaze u reakcije s brojnim elektrofinlim reagensima na način da benzenski prsten zamjeni jedan ili više vodikovih atoma sa elektrofilnom grupom. Prema Dewar-u prva faza napada elektrofilnog reagensa je formiranje π-kompleksa (**formula a**) u kojem se elektrofilna čestica adira na molekulu benzena. Zatim elektrofilna čestica privlači elektronski par benzenskog prstena, a preostala četiri π elektrona su uključena u dvije konjugirane dvostruke veze (**formula b**). Pozitivni centar, karbonium ion, nije lokaliziran samo na jednom mjestu budući da su preostali π elektroni raspoređeni na preostalih pet ugljikovih atoma (**formula c**), a ugljikov atom na koji se adirao elektrofil prelazi u tertaedarski oblik odnosno prelazi iz sp^2 u sp^3 hibridizaciju, dolazi do formiranja σ-kompleksa. U principu, prikaz delokalizacije elektrona najtočniji ako se prikažu sve rezonantne strukture kao što je prikazano na **Slika 5**.

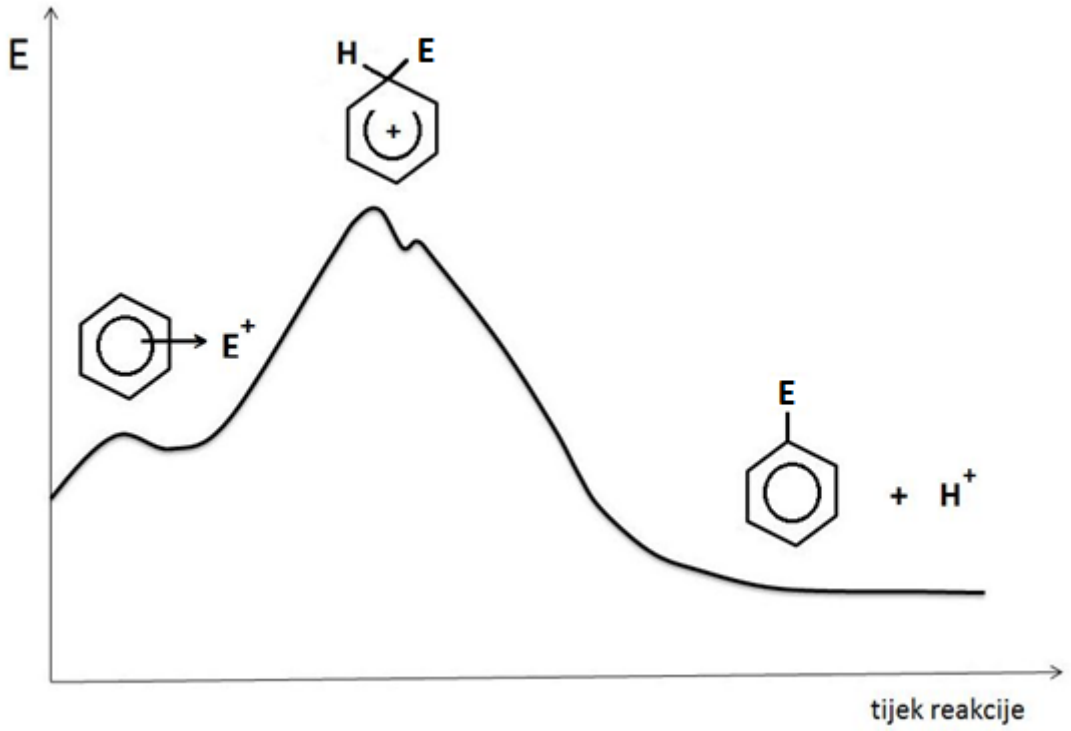


Slika 4 Prikaz elektrofilne adicije na benzenski prsten



Slika 5 Prikaz rezonantnih struktura

Zbog te činjenice postaje jasno da raspodjela pozitivnog nabija nije podjednaka nego ona postiže svoj maksimum u pozicijama na drugom, četvrtom i šestom ugljkovom atomu s ozirom na ugljikov atom na koji se adirao elektrofil. Nadalje, ugljikov atom koji je postao sp^3 hibridiziran gubi proton, a elektronski par koji je vodik otpustio postaje dio formiranog aromatskog seksteta π elektrona. Kao što je prikazano na **Slika 6.** srednji stupanj reakcije koji je ekvivalentan vrhu energetske barijere i ima višu energiju od reaktanata i produkata naziva se *prijelazno stanje*.



Slika 6 Energetski dijagram prijelaznog stanja

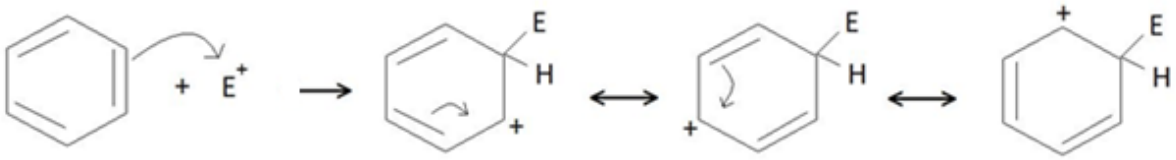
3.1. Opći mehanizam elektrofilne aromatske supstitucije

Karakteristična reakcija za benzen je elektrofilna aromatska supstitucija koja se odvija kroz tri stupnja u kojima preko adicije i eliminacije u konačnici dolazi do supstitucije.

I. STUPANJ: generiranje elektrofila

$$E{\cdot\cdot}A \rightarrow E^{+} + :A^{-}$$

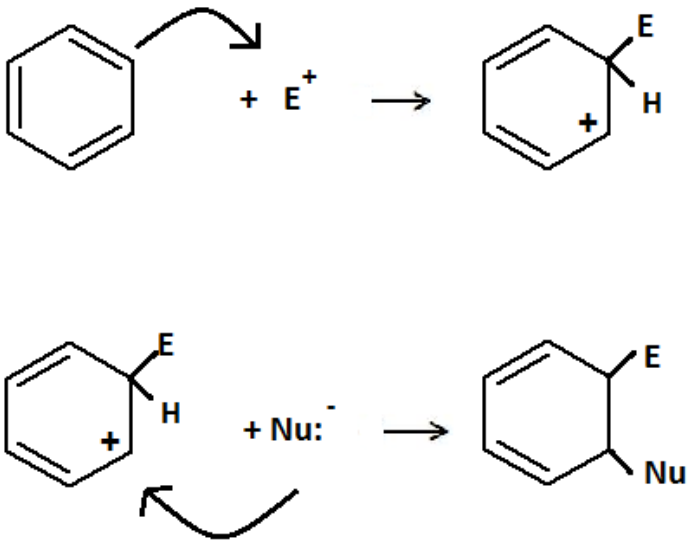
II. STUPANJ: adicija elektrofila na benzenski prsten



III. STUPANJ: eliminacija protona



Ukoliko bi došlo do adicije a ne supstitucije, produkti koji bi nastali imali bi veću energiju od polaznih reaktanata. Još jedan od razloga zašto se ne odvija adicija je taj što bi produkt izgubio aromatičnost kao što je prikazano na **Slika 7**.



Slika 7 Prikaz adicije - gubitak aromatičnosti

Reakcije kojima benzen podliježe su:

- halogeniranje,
- nitriranje,
- sulfoniranje,
- Friedel-Crafts – ovo alkiliranje,
- Friedel-Crafts – ovo aciliranje

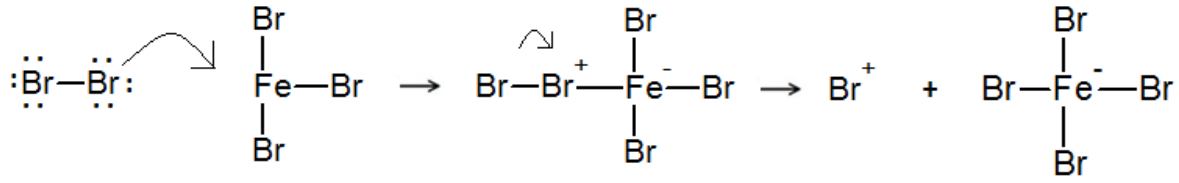
3.1.1. Halogeniranje benzena

Halogeni elementi mogu reagirati s aromatskim ugljikovodicima na tri načina:

- mogu se adirati na dvostruke veze jezgre, dajući produkte koji više nemaju aromatska svojstva,
- mogu zamijeniti vodikove atome benzenske jezgre,
- ako je prisutan alkil kao pobočni lanac, mogu zamijeniti vodikov atom iz pobočnog lanca

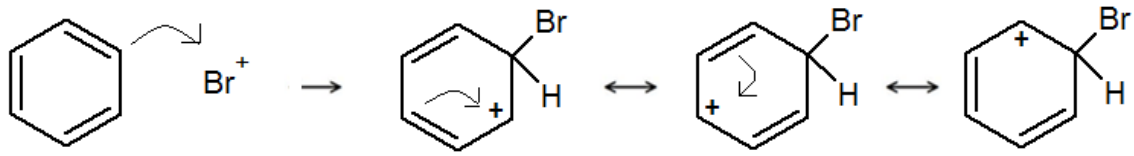
Na koji će se način odvijati reakcija, ovisi o uvjetima reakcije. Ukoliko je prisutan katalizator (npr. $FeCl_3$ ili $AlCl_3$) kod kloriranja ili bromiranja benzena dolazi do elektrofilne aromatske supstitucije prema općem mehanizmu.

I. STUPANJ: generiranje elektrofila

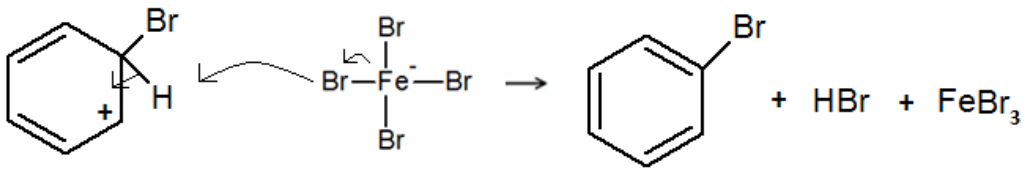


U prvom stupnju katalizator $FeBr_3$ reagira kao Lewisova kiselina, elektron akceptor te dolazi do polarizacije veze u molekuli broma. Nastali kompleks disocira i u konačnici nastane bromonijev kation (Br^+) elektrofilna čestica.

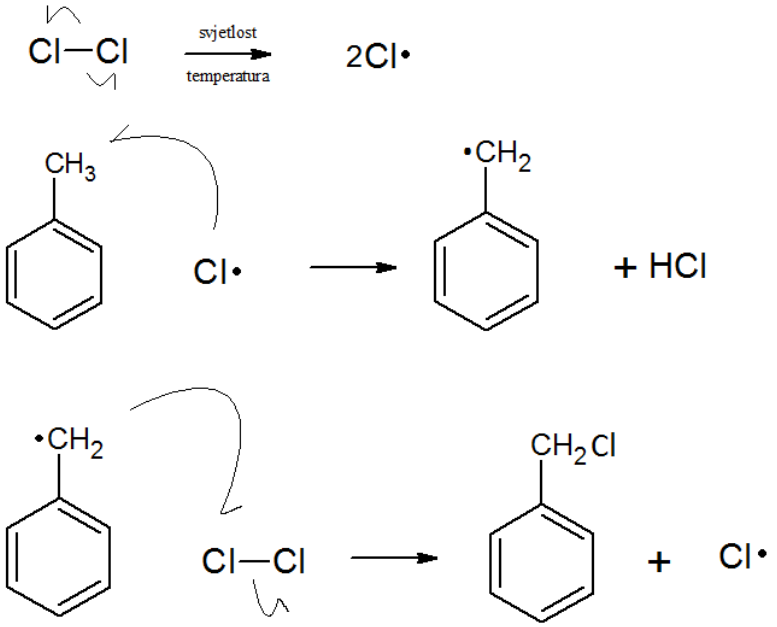
II. STUPANJ: adicija elektrofila



III. STUPANJ: eliminacija protona



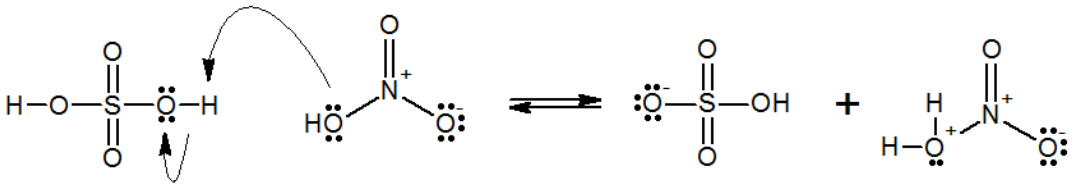
Ukoliko toluen ili bilo koji drugi alkilbenzen ulazi u reakciju kloriranja (ili bromiranja) uz prisutnost svjetlosti u odsutnosti željeza (ili bilo kojeg drugog katalizatora u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji) pri povišenoj temperaturi, dolazi do kloriranja preko slobodnih radikala, lančane reakcije halogeniranja na alkilnoj grupi. Prema tome, toluen se prevodi u benzil-klorid. Uzrok tomu je što su slobodni radilaki benzilne grupe koji nastaju kao intermedijari u lančanoj reakciji stabilniji i zahtijevaju manju energiju aktivacije.

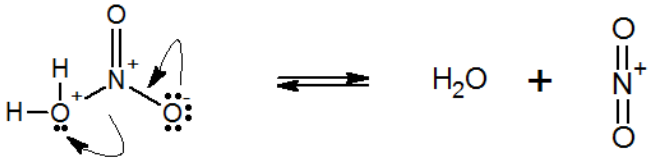


3.1.2. Nitriranje benzena

Aromatski nitro-spojevi su već dugo vremena važni u tehnologiji. Od 1856. se upotrebljavaju kao intermedijari za sintezu bojila. Nizom drugih tehničkih otkrića aromatski nitro-spojevi našli su primjenu kao eksplozivi, kao intermedijeri za proizvodnju farmaceutskih proizvoda i mnogih drugih aromatskih spojeva od komercijalne važnosti. Pri nitriranju benzena koristi se koncentrirana otopina dušične kiseline i koncentrirane sumporne kiseline, a mehanizam se odvija prema općem mehanizmu elektrofilne aromatske supstitucije te nastaje nitrobenzen.

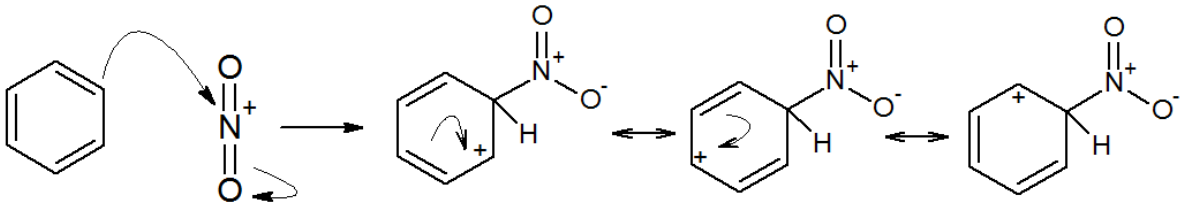
I. STUPANJ – generiranje elektrofila



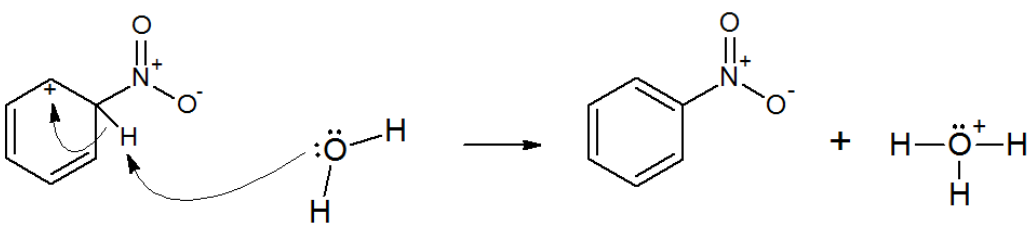


Pri generiranju elektrofila (NO_2^+) nitronijeva iona koriste se dvije kiseline, sumporna i dušična. Budući da je sumporna kiselina jača ona se po Lewisu ponaša kao proton donor i elektron akceptor, a dušična kiselina kao proton akceptor i elektron donor. Prema tome, slabija dušična kiselina se prema Lewisu u ovom slučaju ponaša kao baza. Protonirana dušična kiselina u idućem stupnju disocira na vodu i nitronijev ion.

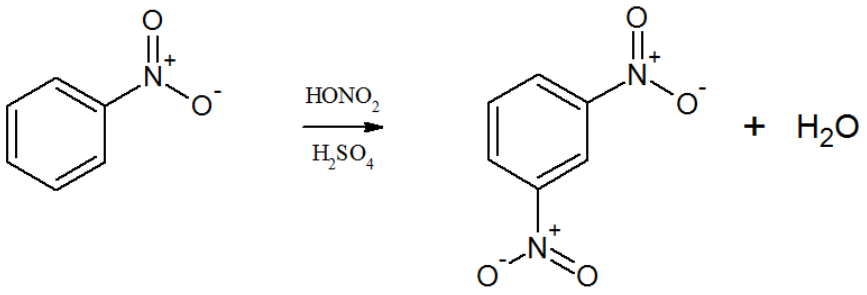
II. STUPANJ – adicija elektrofila



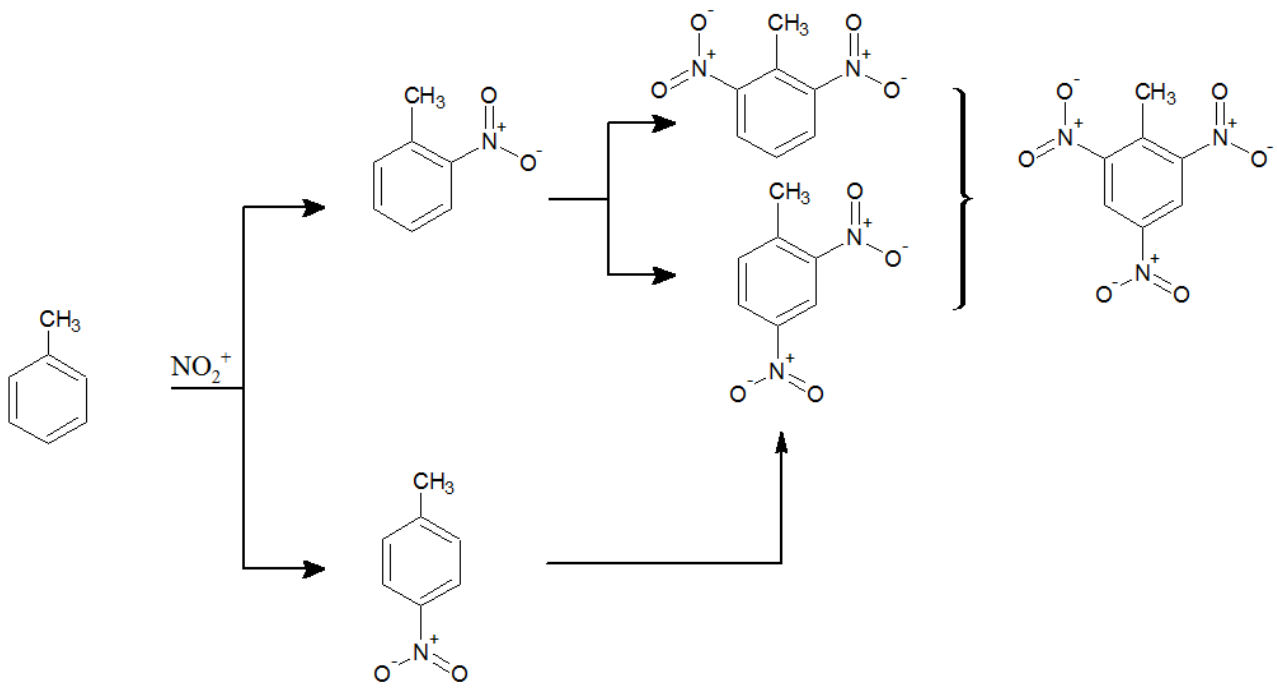
III. STUPANJ – eliminacija protona



Kod supstitucije drugug atoma vodika nitro-grupa ulazi uglavnom u *meta*-položaj.



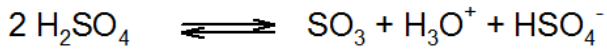
Uvođenje treće nitro-grupe u aromatsku jezgru direktnim nitriranjem ide vrlo teško. Toluen se nitrira mnogo lakše nego benzen. Najprije nastaje smjesa *o*- i *p*-nitrotoluena, zatim 2,4-dinitrotoluen i konačno 2,4,6-trinitrotoluen (TNT).



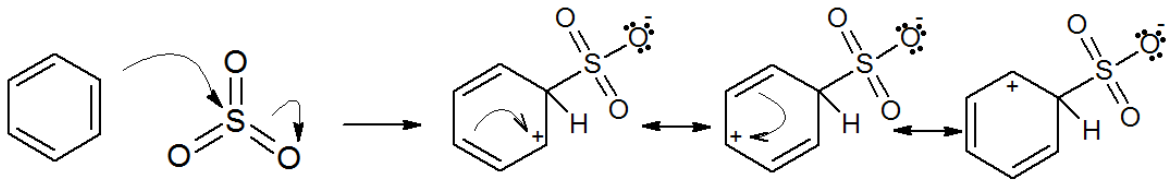
3.1.3. Sulfoniranje benzena

Aromatske sulfonske kiseline priređuju se uglavnom direktnim sulfoniranjem. Lakoća sulfoniranja ovisi o već prisutnom supstituentu na jezgri. Ako je prisutna aktivirajuća grupa, sulfoniraje se odvija već pri sobnoj temperaturi, a ukoliko se na benzenskom prstenu nalazi deaktivirajuća grupa, za sulfoniranje je potrebna povišena temperatura. Kao i sve ostale karakteristične reakcije, tako se i sulfoniranje odvija prema općem mehanizmu elektrofilne aromatske supstitucije.

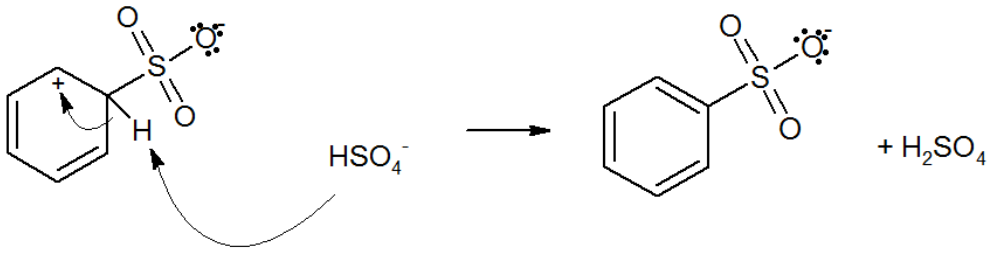
I. STUPANJ – generiranje elektrofila



II. STUPANJ – adicija elektrofila

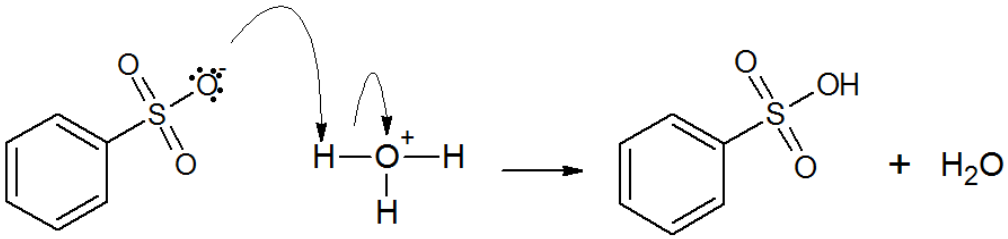


III. STUPANJ – eliminacija protona



Konjugirana baza sulfatne kiseline uzima proton pri čemu nastaje benzensulfonatni anion.

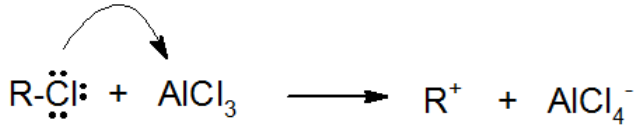
IV. STUPANJ – benzensulfonatni anion uzima proton i transformira se u benzensulfonsku kiselinu.



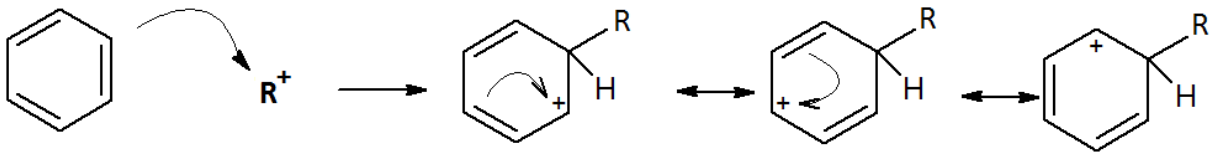
3.1.4. Friedel-Crafts-ovo alkiliranje

Friedel-Crafts-ovo alkiliranje se koristi kako bih se u benzenski prsten uvela alkilna skupina. Najčešće se kao reagens koriste alkil-halodenidi a kao katalizator spojevi s aluminijem ili željezom.

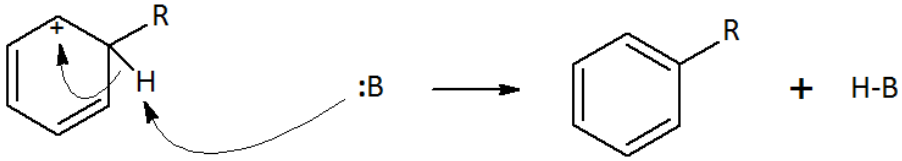
I. STUPANJ - generiranje elektrofila



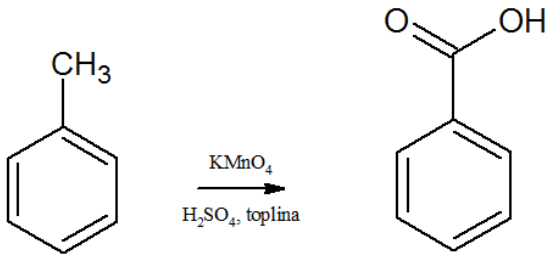
II. STUPANJ – adicija elektrofila



III. STUPANJ – eliminacija protona



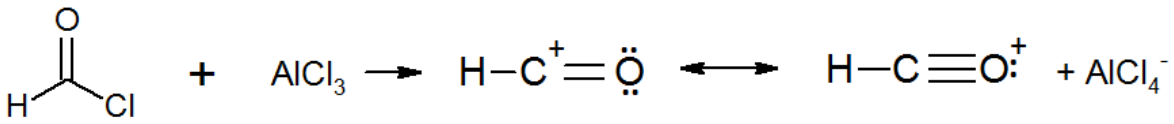
Alkil-benzeni ulaze u različite reakcije, a jedna od njih je i dobivanje karboksilne skupine na benzenskom prstenom oksidacijom alkilne skupine jakim oksidansom.



3.1.5. Friedel-Crafts-ovo aciliranje

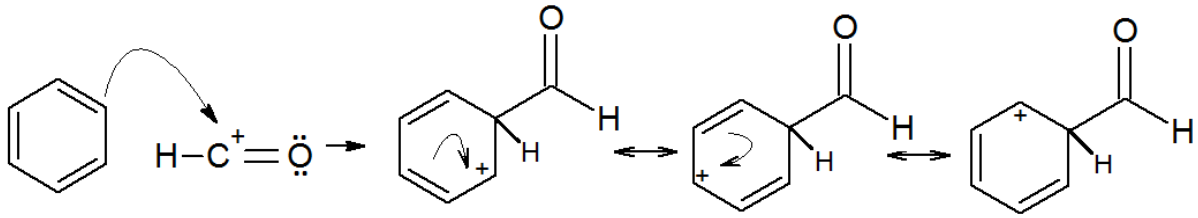
Friedel-Crafts-ovo aciliranje koristimo ako želimo uvesti u benzenski prsten acilnu skupinu. Kao reaktant koristimo derivat karboksilnih kiselina, kiselinske kloride, a kao katalizator se koriste aluminijevi ili željezovi spojevi.

I. STUPANJ – generiranje elektrofila

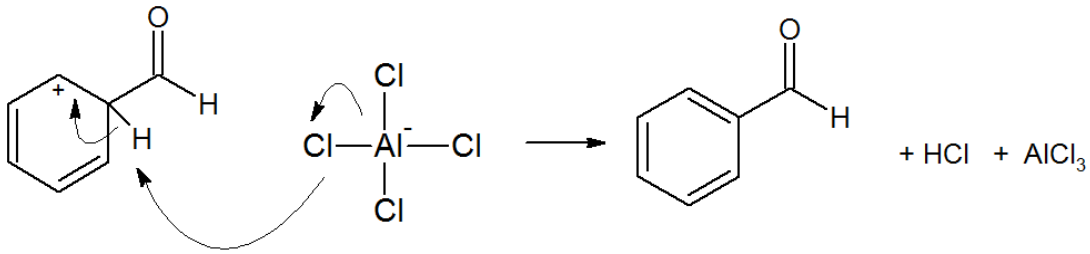


Acilni kation koji nastaje kao elektrofil je reaktivan budući da je stabiliziran rezonancijom.

II. STUPANJ – adicija elektrofila



III. STUPANJ – eliminacija protona

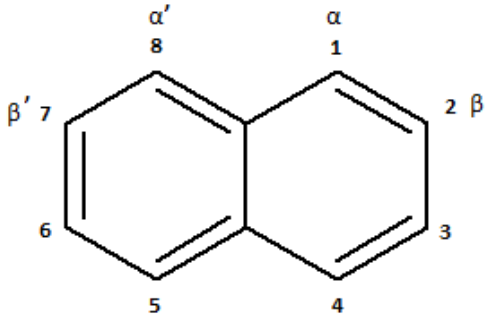


4. POLICIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI

Policiklički aromatski ugljikovodici su skupina koja broji preko 200 različitih kemijskih spojeva. To su spojevi sa kondenziranim jezgrama odnosno spojevi kod kojih su dva ili više aromatskih prstena povezani zajedno sa dva ili više ugljikovih atoma. Mogu nastati nepotpunim izgaranjem različitih organskih spojeva kao i pečenjem mesa na otvorenom plamenu (roštilj). U prirodi se nalaze u sastavu sirove nafte, ugljenu i benzinu te u proizvodima fosilnih goriva kao što su ugljen-karbonske smole i asfalt. Upotrebljavaju se u industrijskoj proizvodnji boja, plastičnih masa i pesticida. Najvažniji i najjednostavniji kondenzirani aromatski spojevi su naftalen, antracen i fenantren.

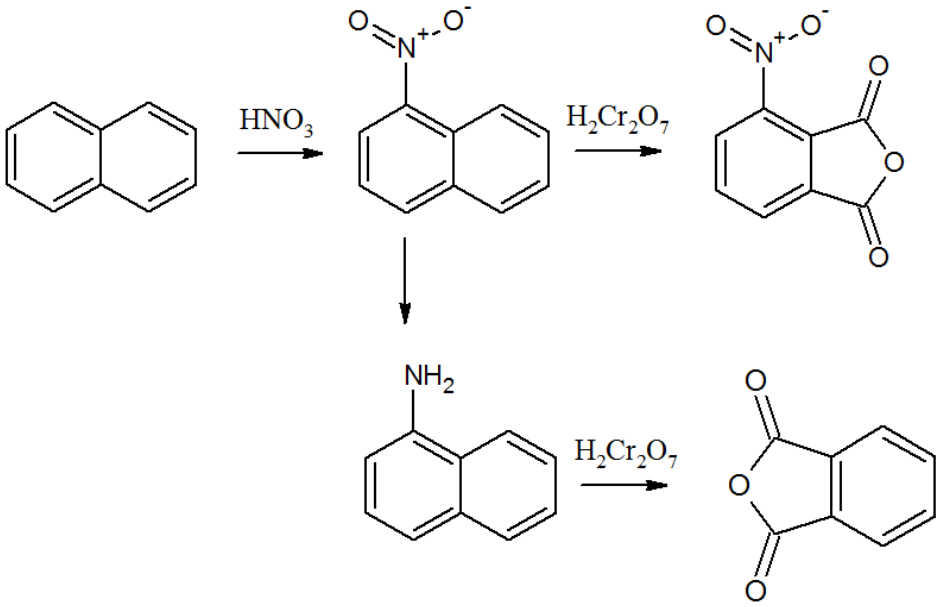
4.1. Naftalen

Jedan od prvih čistih spojeva dobivenih destilacijom produkata ugljena je naftalen, a razlog njegovom ranom otkriću je u tome što je naftalen kristalična krutina koja lako sublimira. Ime je dobio po tome što je zapažen za vrijeme destilacije frakcija nafte kada se hvatao u hladnjacima. Faraday je 1826. postavio empirijsku formulu, C_5H_4, analizirajući barijev naftalensulfonat. Nakon što je Kekulé objavio teoriju o aromatskoj strukturi, Erlenmeyer je 1866. predložio zadovoljavajuću strukturu za molekularnu formulu, $C_{10}H_8$, koja sadrži dvije aromatske jezgre s dva zajednička ugljikova atoma. Za ovaj tip spoja kažemo da ima *spojeni* ili *kondenzirani sistem* prstena kao što je prikazano na **Slika 8**.



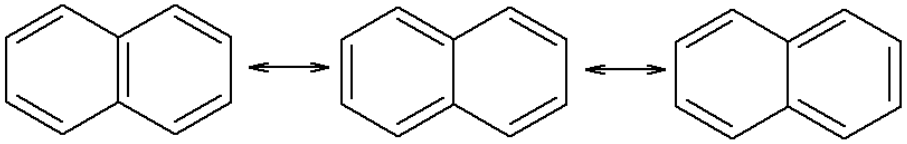
Slika 8 Kondenzirani sistem prstena i položaj C-atoma

Da bi se dokazala navedena struktura o postojanju dva kondenzirana benzenska prstena proveden je eksperiment u kojem se najprije nitriranjem toluena dobio α-nitrotoluen. Oksidacija produkta daje odgovarajući anhidrid, a redukcijom α-nitrotoluena nastaje α-naftilamin koji se oksidacijom prevodi u anhidrid ftalne kiseline.



Razlog toj razlici u ponašanju pri oksidaciji je u tome što nitro-grupa čini aromatski prsten otporniji prema oksidaciji dok amino-grupa olakšava oksidaciju prstena na kojem se nalazi. Prema tome, bilo je jasno da se molekula naftalena sastoji od dvije benzenske jegzre koje imaju dva zajednička *orto-ugljika*.

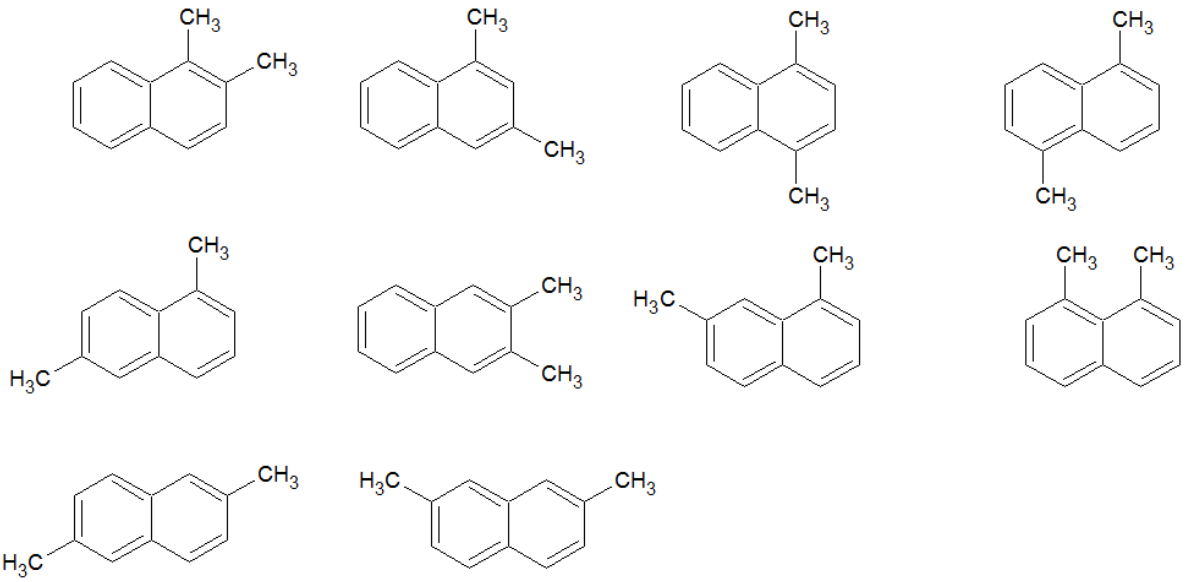
Dok je kod benzena aromatski sekstet π-elektrona potpuno i ravnopravno delokaliziran prema šest ugljikovih atoma, kod naftalena takva ravnopravnost nije moguća pa je to i razlog zašto je naftalen manje aromatičan od benzena. Naftalen se kao i benzen obično prikazuje kao rezonantni hibrid dvostrukih veza (Erlenmeyer-Graebe formula). Rezonantna energija naftalena iznosi 61 kcal po molu. Budući da je rezonantna energija benzena 36 kcal po molu, dodatna energija kod naftalena doprinesena je drugim prstenom od 25 kcal po molu. Ovo smanjenje rezonantne energije se odražava u većoj reaktivnosti naftalena u odnosu na benzen.



Slika 9 Erlenmeyer-Graebe formula

4.1.1. Izomeri derivata naftalena

Monoderivati naftalena se javljaju u dva oblika izomera: α-supstituirani i β-supstituirani produkt. Prema Erlenmeyer-Graebe formuli postoji deset izomera u slučaju dva ista supstituenta.

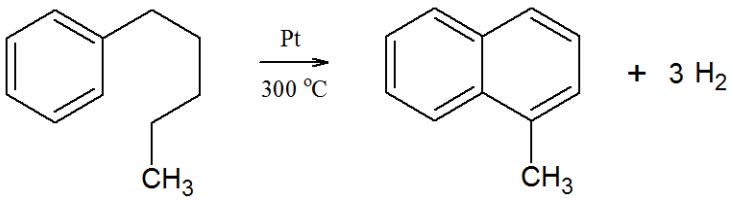


Kod određivanja položaja substituenta, koristi se broj ugljikova atoma sa kojeg je zamijenjen atom vodika. Na prvom prikazu, dimetilnaftalen se imenuje kao 1,2-dimetilnaftalen.

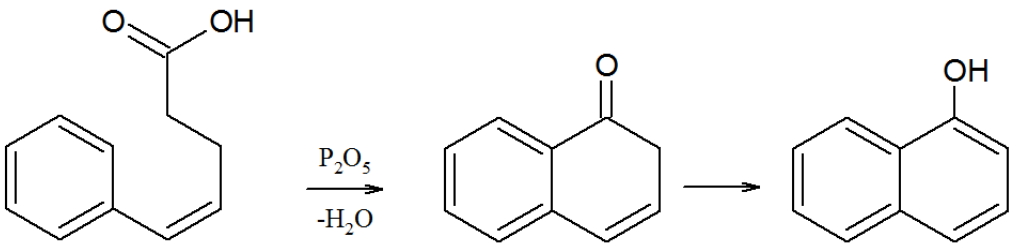
1,2- ili 2,3-položaj se naziva *ortho*-položaj samo kod benzena, ali u slučaju naftalena položaji 1,3-, 1,4-, 1,8-, i 2,6- se nazivaju *meta*-, *para*-, *peri*- i *amphi*-položaj.

4.1.2. Dobivanje i reakcije naftalena

Jedan od načina dobivanja naftalena i njegovih derivata je dehidrociklizacija alkil-benzena s bočnim lancom od četiri ili više ugljikovih atoma uz pomoć platine na temperaturi od 300 °C.

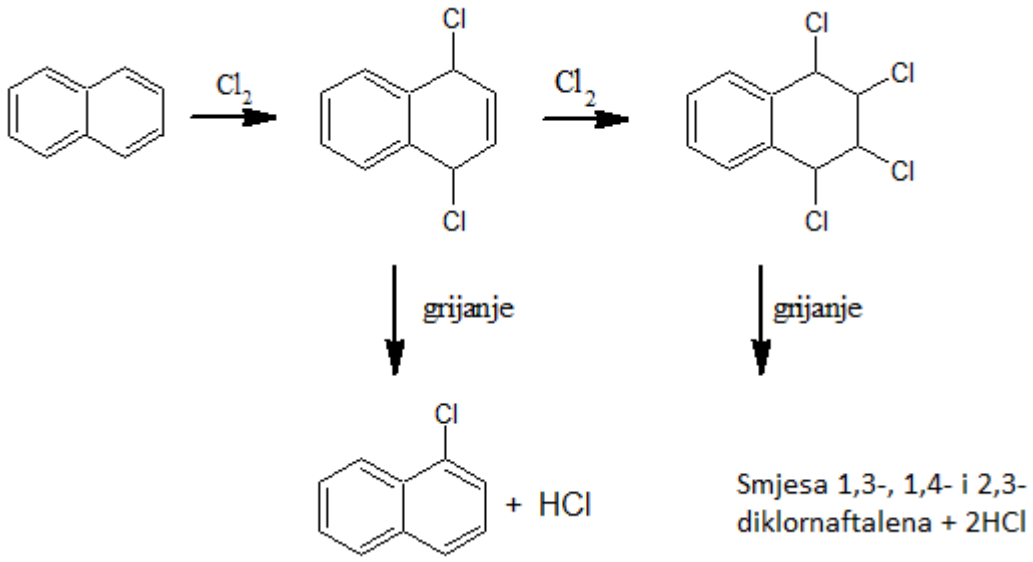


Jedan od najstarijih metoda kojom se ujedno dokazala Erlenmeyer-Graebe formula je reakcija zatvaranja prstena fenilviniloctene kiseline u α-naftol:

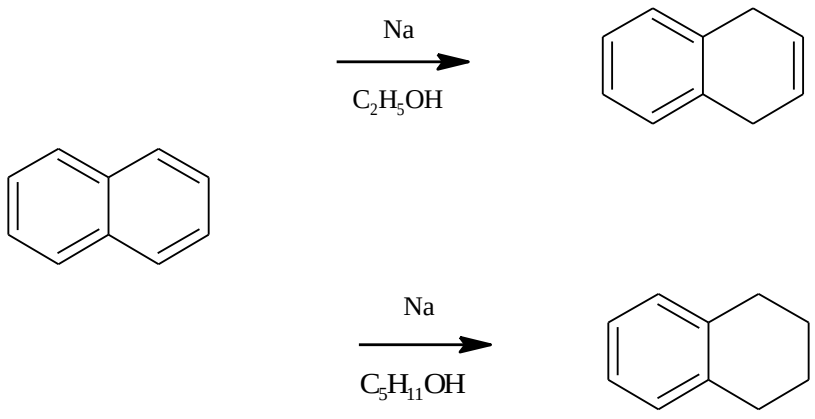


4.1.2.1. Reakcije adicije

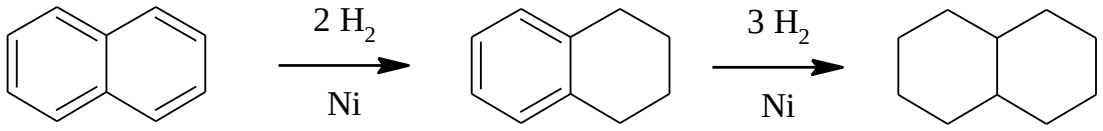
Naftalen adira jednu ili dvije molekule klora lakše od benzena. Zagrijavanjem adicijskih produkata otpušta se klorovodik te se zbog toga tetraklortetrahidronaftalen upotrebljava kao komponenta paste za lemljenje, jer nastali klorovodik služi za uklanjanje filma metalnog oksida.



Za razliku od benzena jedan aromatski prsten naftalena lakše podliježe reakcijama adicije. Reakcijom s natrijem i etilnim alkoholom nastaje 1,4-dihidroderivat. Na višoj temperaturi u kipućem *izo*-amilnom alkoholu nastaje 1,2,3,4-tetrahidroderivat (tetralin).



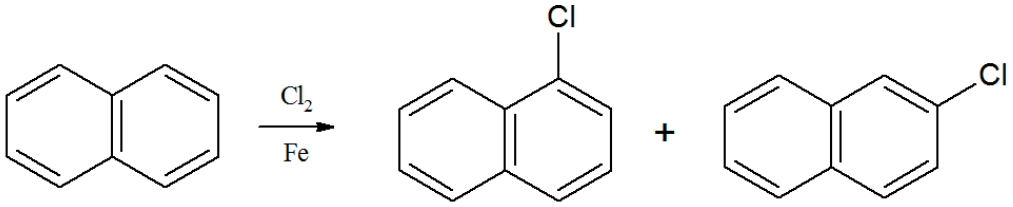
Tetralin i dekalin se često upotrebavljaju kao otapala. Dekalin je specifičan po tome što postoji u dvije stereoizomerne konfiguracije, *cis*-dekalin i *trans*-dekalin. Tetralin i dekalin se mogu dobiti katalitičkom redukcijom sa vodikom.



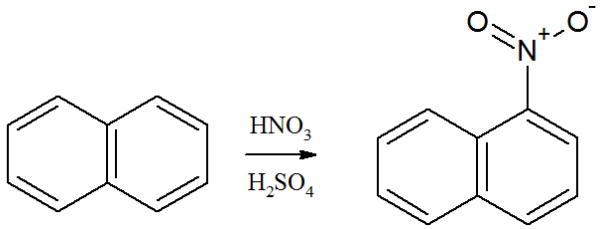
Tetralin Dekalin

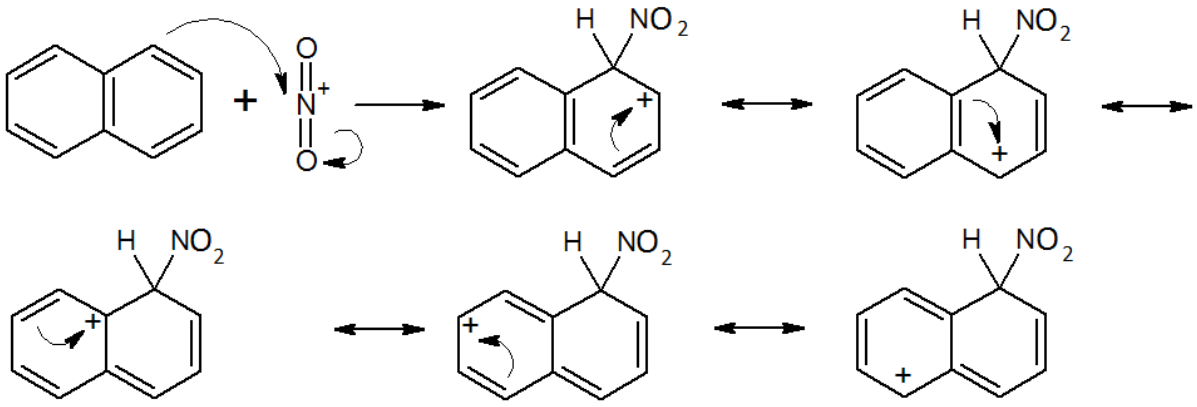
4.1.2.2. Reakcije supstitucije

Prilikom direktnog halogeniranja uz željezo kao katalizator nastaje 95% α-klornaftalena i oko 5% β-izomera.



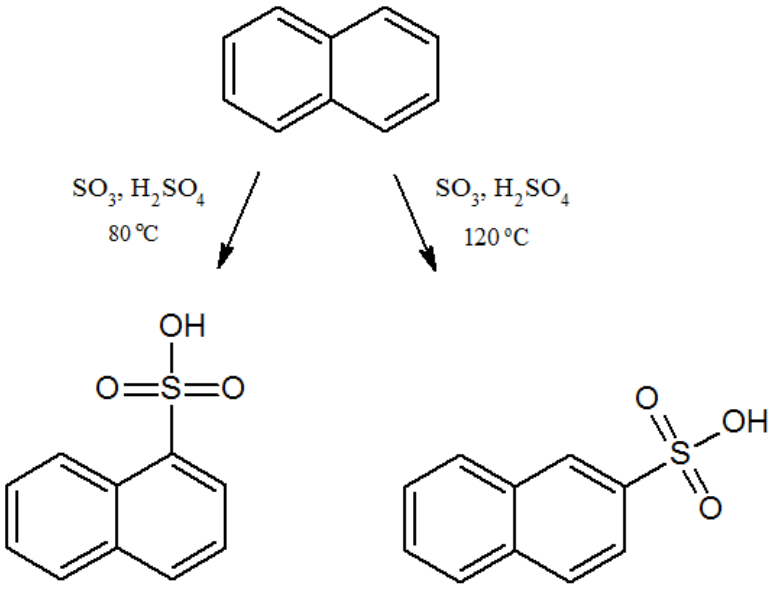
Prilikom nitriranja naftalena, nitro skupina se uvodi u α položaj i reakcija ide lakše nego kod benzena. Međutim, prilikom uvođenja druge nitro skupine potrebni su drastičniji uvijeti te se nitro grupa adira na drugi prsten u α´položaj te uz 1,8-dinitronaftalen nastaje i 1,5-izomer. Prilikom adicije elektrofila u α-položaj, dolazi do formiranja pet mogućih rezonantnih struktura dok se u β-položaj formiraju četiri.



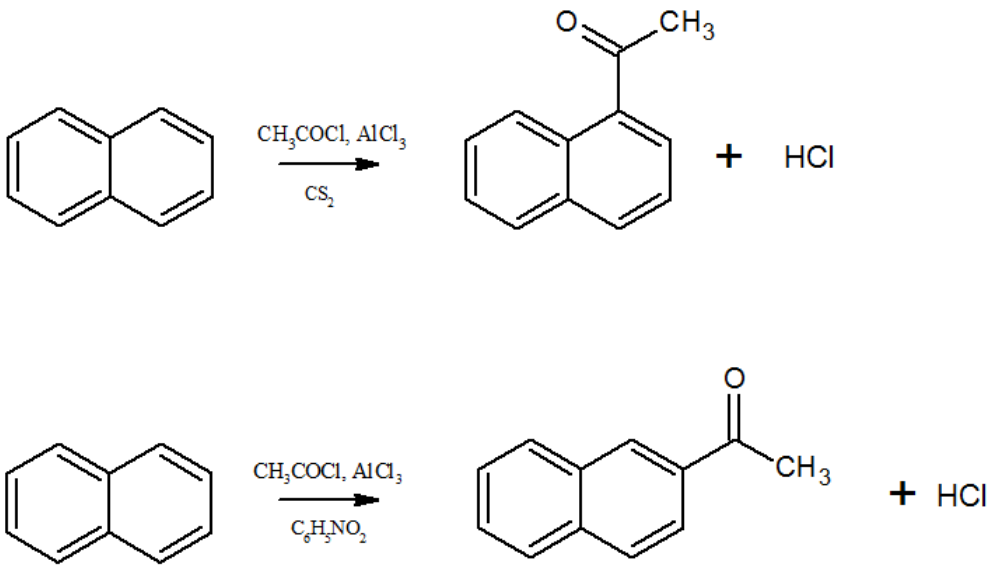


Sulfoniranje naftalena se odvija uz koncentriranu sumpornu kiselinu. Na temperaturi od 80 °C nastaje α-naftalensulfonska kiselina dok na temperaturi iznad 120 °C nastaje β-naftalensulfonska kiselina. Ovaj utjecaj temperature, odnosno formiranje kinetičkog i

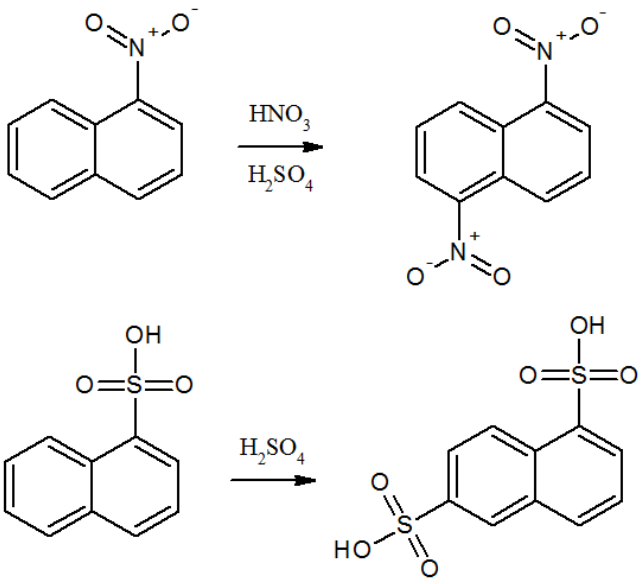
termodinamičkog kontroliranog produkta je od velikog značaja za uvođenje neke funkcionalne skupine u β-položaj.



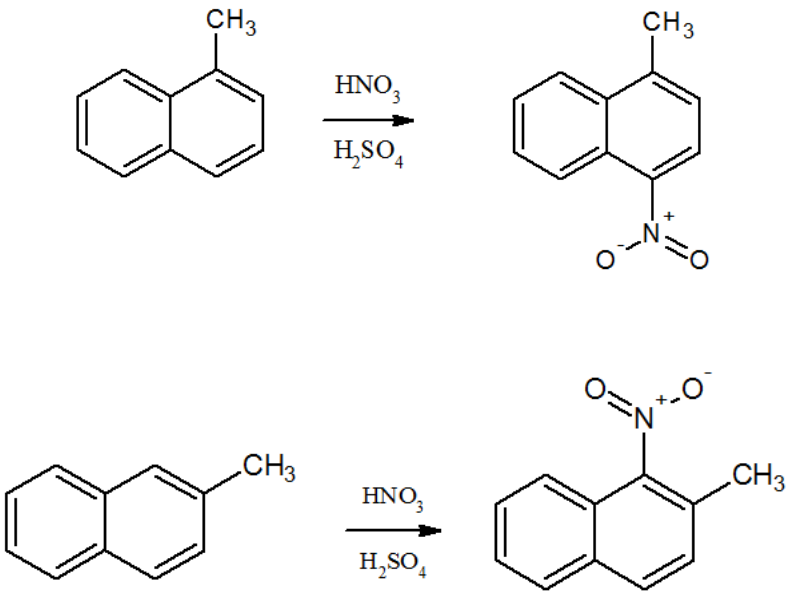
Naftelen kao i benzen ulazi u Friedel-Crafts-ovu reakciju te nastaje smjesa α- i β-supstitucijskih izomera. Pri odgovarajućim uvjetima kod acetiliranja dolazi do nastajanja jednog izomera više od drugog pa tako prilikom reakcijom s acetilkloridom u ugljikovu disulfidu daje veći udio α-izomera, dok se u nitrobenzenskoj otopini stvara gotovo isključivo β-izomer.



Prilikom disupstitucije vrijede ista pravila kao kod benzena. Ukoliko se na monosupstituiranom naftalenu nalazi vezana deaktivirajuća skupina, tada će se skupina u disupstituciji na drugi prsten vezati obično u α´položaj. Izuzetak čini sulfoniranje koje se može odvijati i u β´položaju.



Ako je prisutna aktivirajuća grupa i ako se nalazi u α-položaju, tada slijedeći supstituent ulazi u položaj 4 (*para*). Ako je aktivirajuća grupa u β-položaju, slijedeći supstituent ulazi u α-položaj.

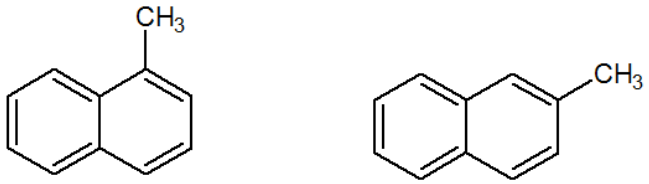


4.1.3 Derivati naftalena

Naftalen i derivati naftalena imali su veliku primjenu u različitim industrijskim granama ali se njegova upotreba sve više smanjuje zbog potencijalne kancerogenosti. Nekad je imao široku uporabu za zaštitu drva i kao štavilo za kožu, kao insekticid, a u najvećim se količinama rabio kao sirovina u kemijskoj industriji: hidrogenacijom daje goriva te otapala (tetralin i dekalin), organskom sintezom daje naftole, naftilamine, naftalensulfonske kiseline i druge međuproizvode industrije bojila, lijekova, mirisa, polimernih materijala...

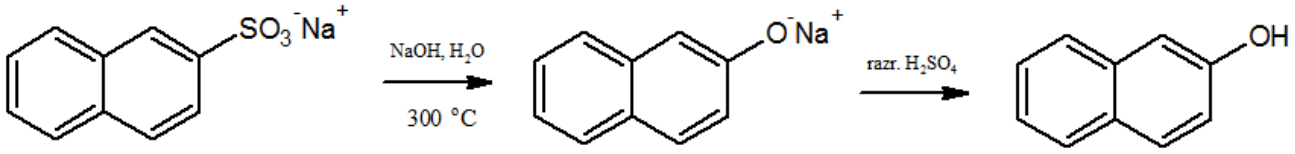
4.1.3.1. Alkilni derivati

α-Metilnaftalen i β-metilnaftalen izoliraju se u industrijskom mjerilu iz katrana kamenog ugljena. Zbog svojih loših karakteristika u pogledu paljenja u Dieselovim strojevima, α-metilnaftalen je izabran kao standardno gorivo s nultom sposobnosti za samozapaljenje.

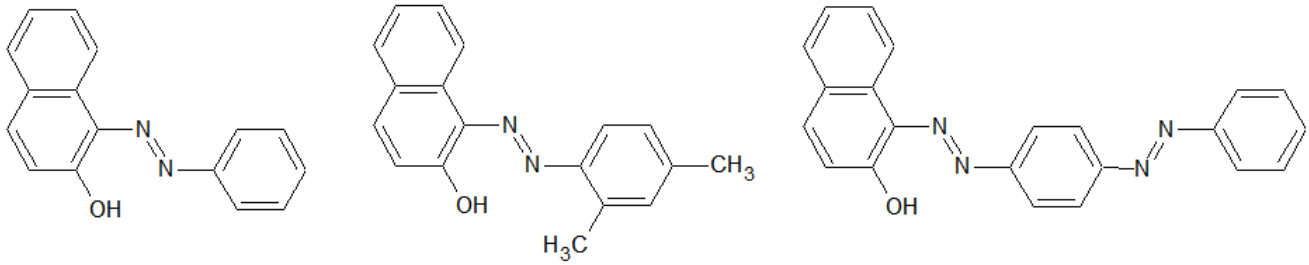


4.1.3.2. Naftoli

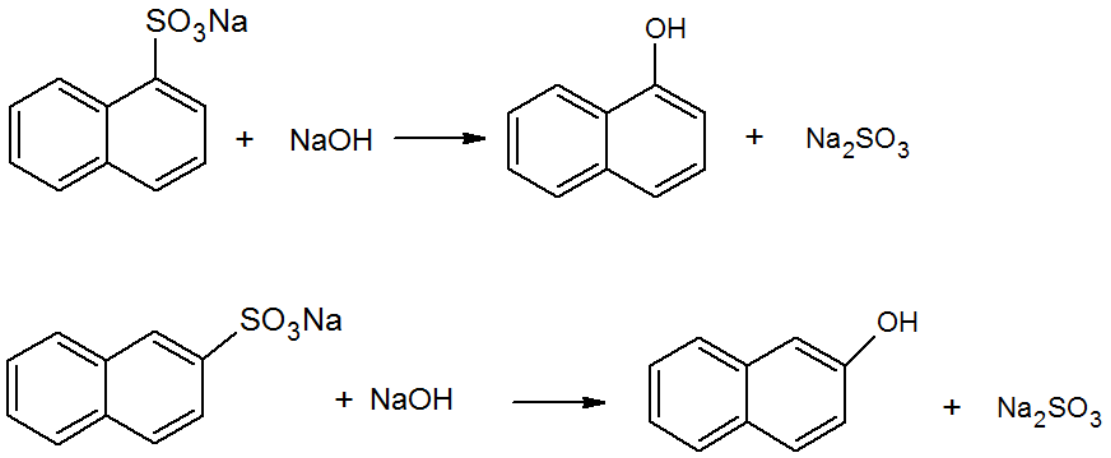
α-Naftol i β-naftol priređuju se, iz odgovarajućih natrijevih sulfonata, taljenjem s natrijevim hidroksidom. Imaju veliku primjenu u indrustiji bojila.



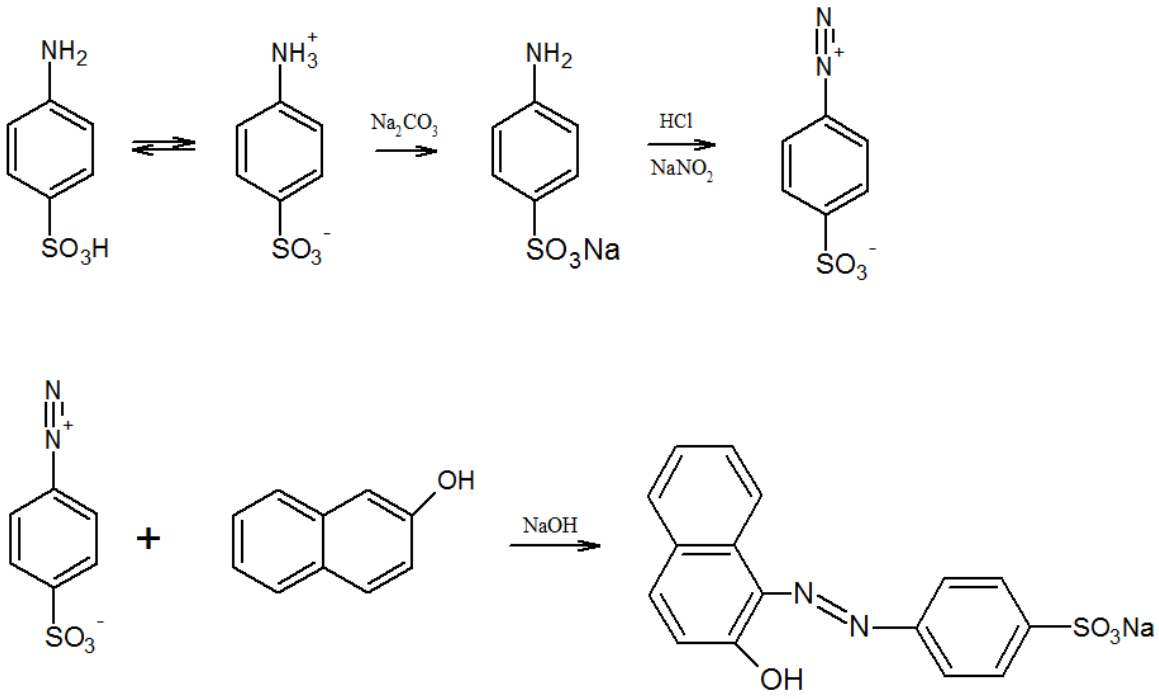
Mogu se direktno koristiti kao intermedijari za bojila ili se prevode u druge intermedijare koji se dalje koriste u sintezi raličitih bojila. Kopulacijom β-naftola sa diazonijevim solima nastaju različita bojila.



Kao što je već rečeno, od velike je važnosti kontrola uvjeta prilikom sulfoniranja benzena budući da možemo dobiti jedan od dva izomera u α i β položaju pa pomoću naftalensulfonske kiseline možemo dobiti naftol sa hidroksilnom skupinom u α i β položaju.

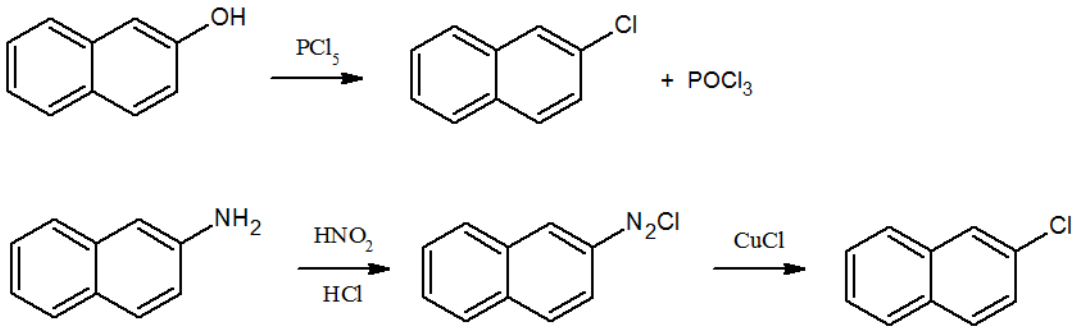


β-naftol se često koristi kao polazna sirovina za pripravu azo-boja. Proces pripreme azo-boja se odvija preko dvostupanjske reakcije. U prvom stupnju se odvija oksidacija aromatskih amina u Diazonijeve soli, a u drugom stupnju dolazi do reakcije kopulacije soli sa aromatskim fenolom preko mehanizma elektrofilne aromatske supstitucije.



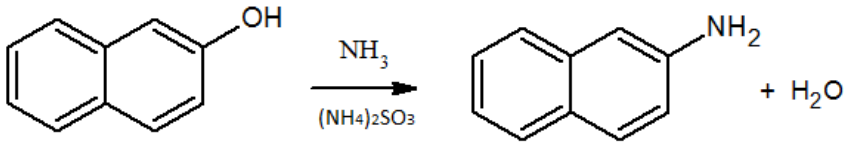
4.1.3.3. Halogenirani naftaleni

α-Klornaftalen i α-bromnaftalen priređuju se izravnom halogenacijom. β-Izomer se koristi samo u svrhu istraživanja a mogu se pripremiti djelovanjem fosfornih pentahalogenida na naftol ili Sandmeyerovom reakcijom iz diazotiranog β-naftilamina.



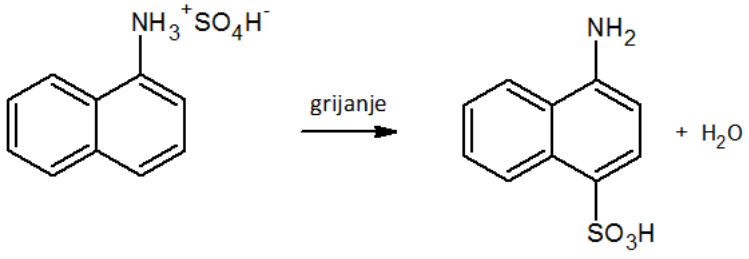
4.1.3.4. Naftilamini

α-Naftilamin pripravlja se redukcijom α-nitronaftalena pomoću željeza i vode uz prevođenje željeza u crni željezni oksid, Fe_3O_4. Nastali crni oksidi željeza se regenerira i dalje upotrebljava kao pigment. β-Naftilamin se priređuje amonolizom β-naftola. Ova reakcija, poznata po imenu Buchererova reakcija, može se u naftalenskom redu lako izvesti pomoću vodene otopine amonijaka i amonijeva sulfita.



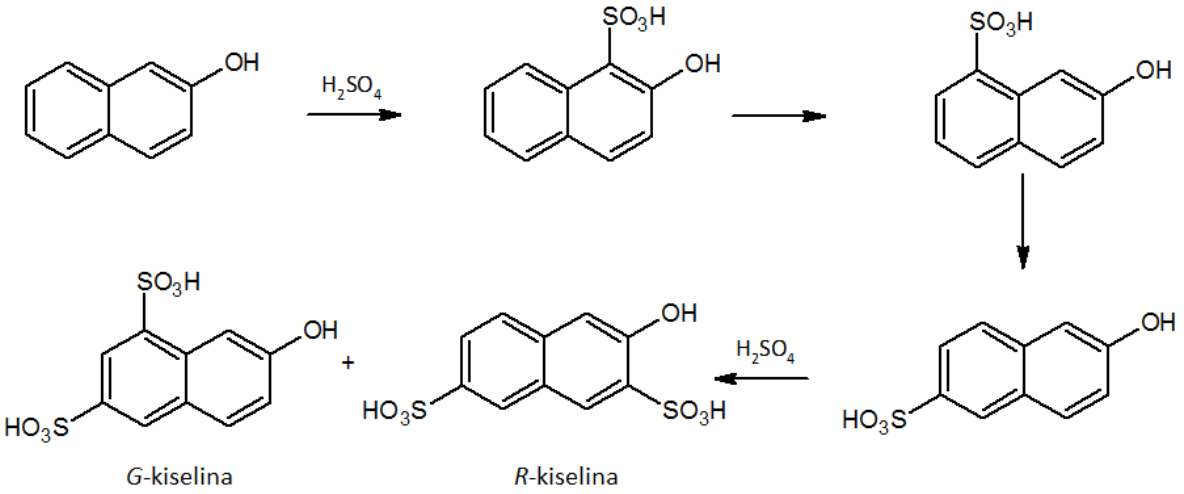
4.1.3.5. Sulfonirani naftoli

Kao što je već rečeno, naftol kopulira sa diazonijevim solima i pri tome nastaju azo-spojeve. Spojevi koji nastaju imaju sposobnost da apsorbiraju svjetla većih valnih dužina nego jednostavniji azo-spojevi izvedeni iz derivata benzena. Međutim, takvi spojevi nisu topljivi u polarnim otapalima (vodi) stoga je potrebno uvesti skupinu koja će omogućiti njihovo otapanje u vodi. Stoga azo-bojila za direktno bojenje imaju uvijek kiselu sulfonsku skupinu.



Naftionska kiselina se priređuje iz α-naftilamina procesom pečenja sa koncentriranom sumpornom kiselinom kroz nekoliko sati na 180 °C pri čemu nastaje isključivo *para*-izomer.

Sulfoniranje β-naftola na niskim temperaturama daje 1-sulfonsku kiselinu, koja se pregrađuje u 8-sulfonsku kiselinu. Sulfoniranje pri povišenim temperaturama daje 6-sulfonsku kiselinu (Schaeffer-kiselina). Sa sumpornom kiselinom u suvišku nastaju 3,6- i 6,8-disulfonske kiseline (R-kiselina i G-kiselina).

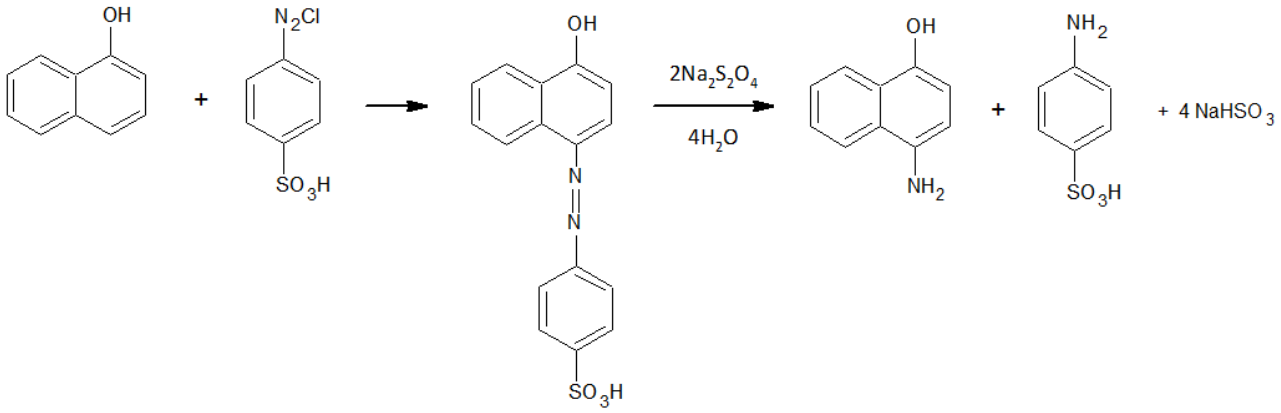


G-kiselina *R*-kiselina

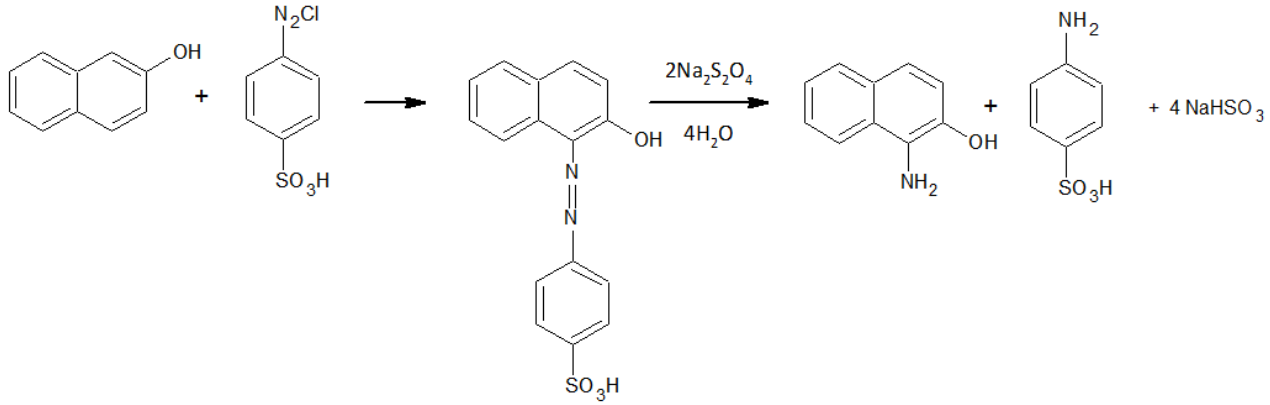
Oznake *R* i *G* potječu od njemačkih riječi *crveno* i *žuto* koje se odnose na crvene i žute nijanse azo-bojila nastalih kopulacijom. Kiseline se izoliraju kao natrijeve soli, koje su poznate kao Schaefferova sol, *R*-sol i *G*-sol.

4.1.3.6. Aminonaftoli

4-amino-1-naftol i 1-amino-2-naftol priređuju se najbolje kopulacijom α- ili β-naftola s diazotiranom sulfanilnom kiselinom i reduciranjem azo-bojila natrijevim hiposulfitom.



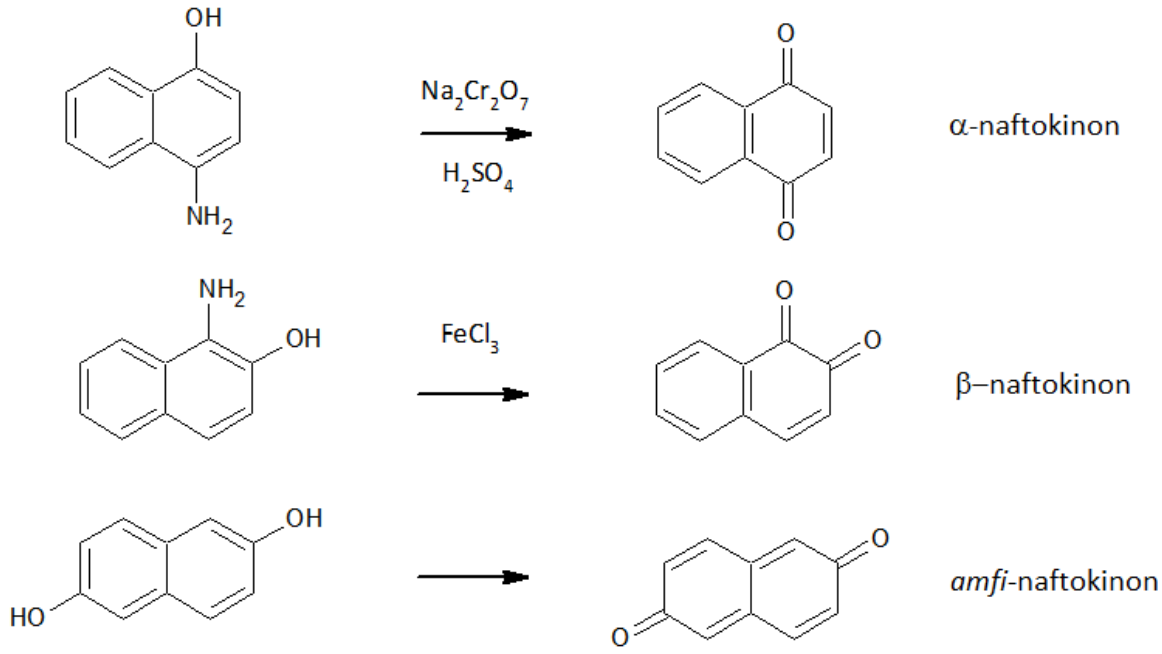
α–naftoloranž



β–naftoloranž

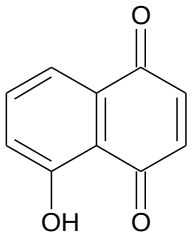
4.1.3.7. Naftokinoni

Naftalenski prsten, pored *orto* i *para* naftokinona, omogućuje postojanje i trećeg naftonikona koji se naziva *amfi* a dobije se oksidacijom 2,6-dihidroksinaftalena.

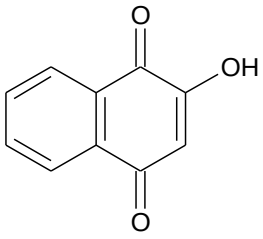


Brojni su derivati α-naftokinona izolirani iz prirodnih izvora zbog svoje karakteristične boje. Orahova ljuska sadrži 1,4,5-trihidroksinaftalen, koji oksidacijom na zraku daje tamno obojeni kinhidron. Iz ovoga je 18856. godine izoliran juglon.

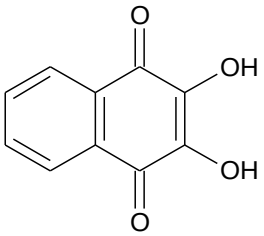
Loson je žuti pigment izoliran iz indijske hene te se koristila za bojenje kose u crveno. Saponofikacijom u eteru topljive frakcije bacila tuberkuloze dobiven je ftiokol.



Juglon



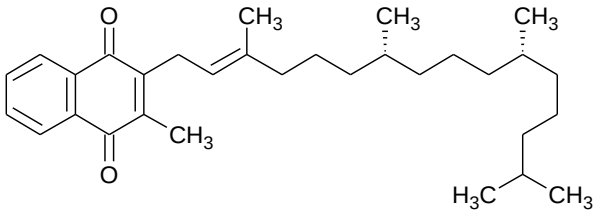
Loson



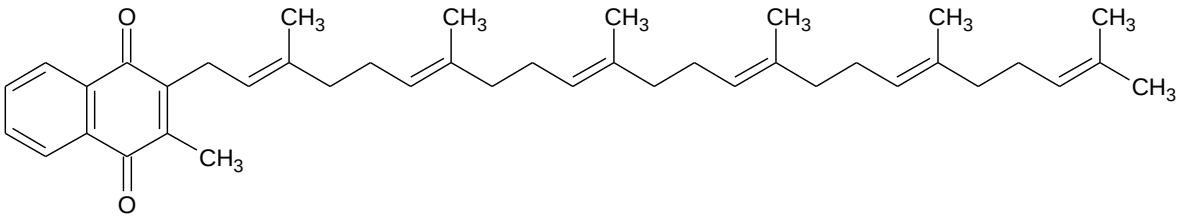
Ftiokol

Među naftokinonima, najinteresantnija su dva oblika vitamina K. Vitamina K_1 nađen je u zelenim biljkama, a K_2 u trulom ribljem brašnu. Budući da je potrebno da hranom unosimo u organizam jedan od dva oblika vitamina K, ti vitamini su nazvani antihemoragičnim faktorima budući da sudjeluju u zgrušavanju krvi.

Vitamin K_1

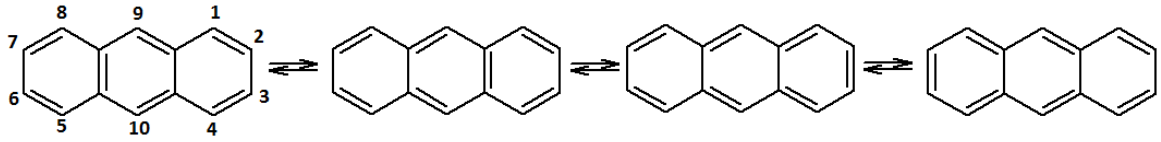


Vitamin K_2

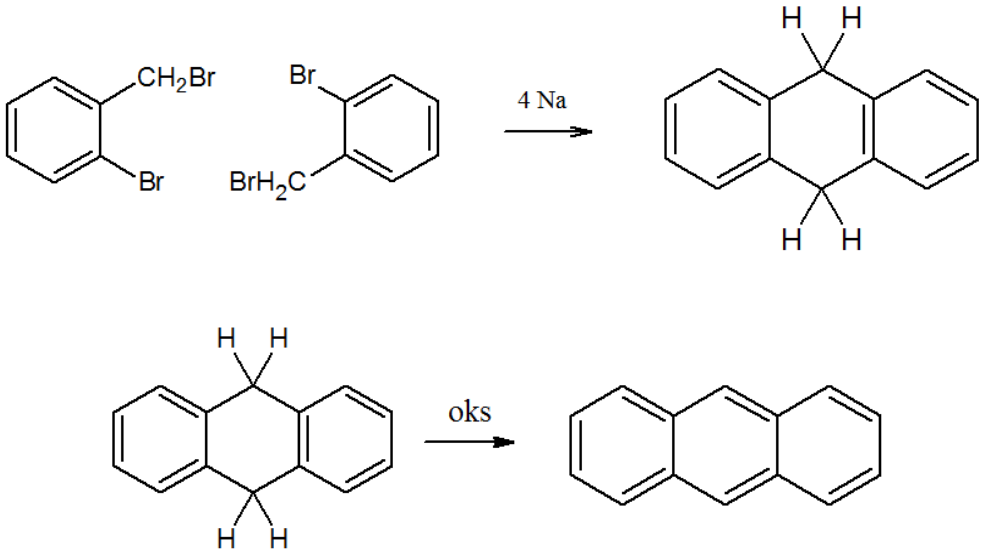


4.2. Antracen

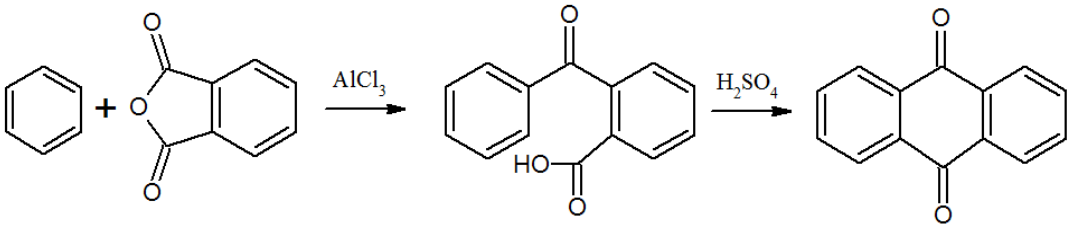
Antracen je prisutan u udjelu oko 1% u katranu kamenog ugljena, (grč. antrax = ugljen). Izdvaja se kristalizacijom zajedno sa fenantrenom iz frakcije sa najvećom točkom vrenja iz kamenog ugljena a naziva se još i zeleno ulje budući da zeleno fluorescira. Strukturu antracena su postavili Armstrong i Ginsberg. U početku se vjerovalo da je to izomer naftalena pa su ga nazvali paranaftalen. Bruto formula antracena je $C_{14}H_{10}$ te ima i nezasićena i aromatska svojstva. Kao i ostali aromatični spojevi, antracen se može prikazati rezonantnim strukturama.



Može se hidrogenirati nascentnim vodikom, adirajući dva atoma vodika nastaje dihidroantracen. Dihidroantracen se može dobiti i reakcijom *o*-brombenzilbromida s metalnim natrijem. Blagom oksidacijom dihidroantracena nastaje antracen.



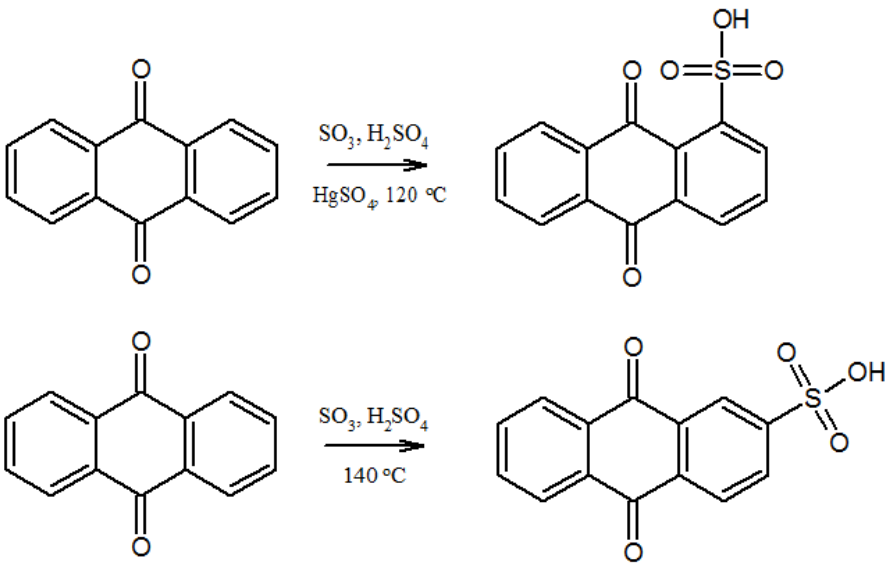
Ukoliko se antracen oksidira nastaje 9,10-antrakinon. Antrakinon se može dobiti u dobrom prinosu preko kondenzacije benzena i ftalanhidrida (Friedel Crafts-ova reakcija) u kojoj nastaje *o*-benzoilbenzojeva kiselina te dalje reakcijom sa sumpornom kiselinom.



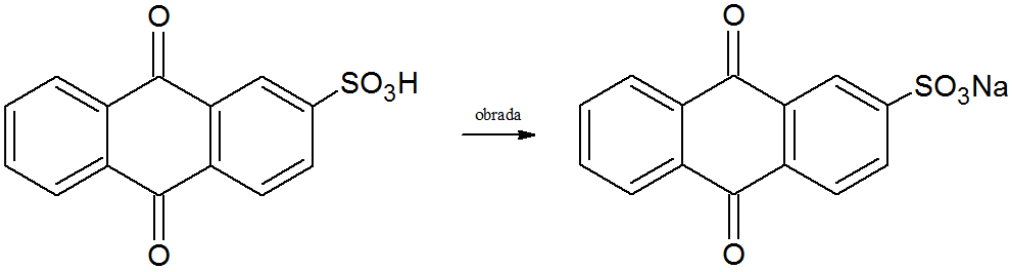
9,10-antrakinon

Pomoću analize kristala antracena X-zrakama, ustanovljeno je da su ugljikovi atomi u položaju 9 i 10 najreaktivniji te se još nazivaju *meso*-ugljikovi atomi. Zbog reakcija koje se odvijaju na ta dva položaja, dva benzenska prstena ostaju očuvana čija je rezonantna energija 72 kcal. Ukoliko dođe do reakcije na bočnom prstenu, ostaje benzenska jezgra čija je rezonantna energija samo 61 kcal. Zbog toga je od svih izomera antrakinona koji nastaju od najvećeg značaja 9,10-antrakinon čiji su derivati od velikog značaja za pripremu industrijskih bojila. Zbog prisutnosti dezaktivirajuće karbonilne skupine antrakinon se ne može lako podvrgnuti supstituciji pomoću elektrofilnog reagnesa. Zbog toga se reakcije halogeniranja teško provode dok do Friedel-Crafts-ovih reakcija ni ne dolazi.

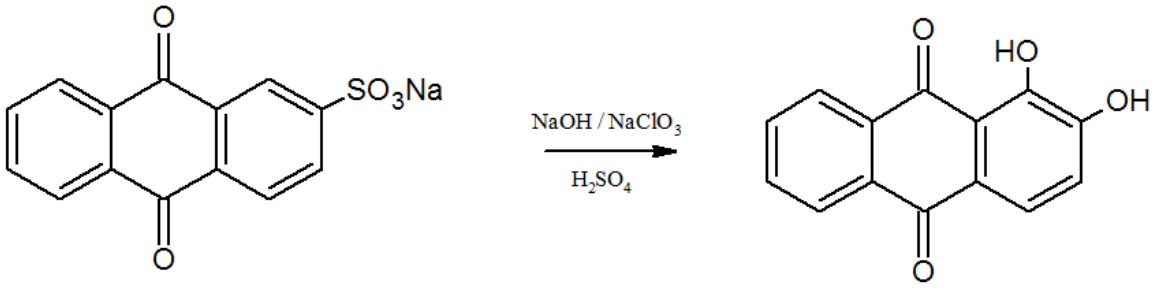
Prilikom postavljanja uvjeta kod sulfoniranja može se dobiti dva moguća produkta. Ukoliko se sulfoniranje provodi na 120 °C koju katalizira živin (II) sulfat, dobivamo uglavnom α-antrakinonsulfonsku kiselinu, dok nekataliziranim sulfoniranjem na 140 °C dobivamo pretežno β-antrankinonsulfonsku kiselinu.



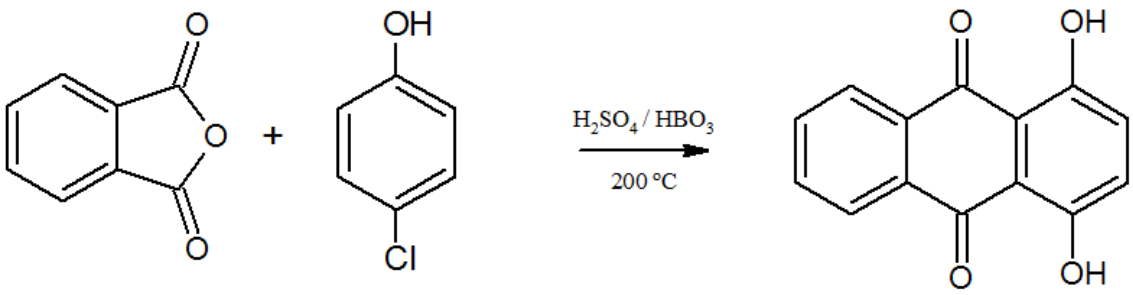
Srebrna sol (natrijeva sol β-izomera antrakinonsulfonske kiseline) se dobije obradom gašenim vapnom te zatim natrijevim karbonatom u procesu iskrečavanja.



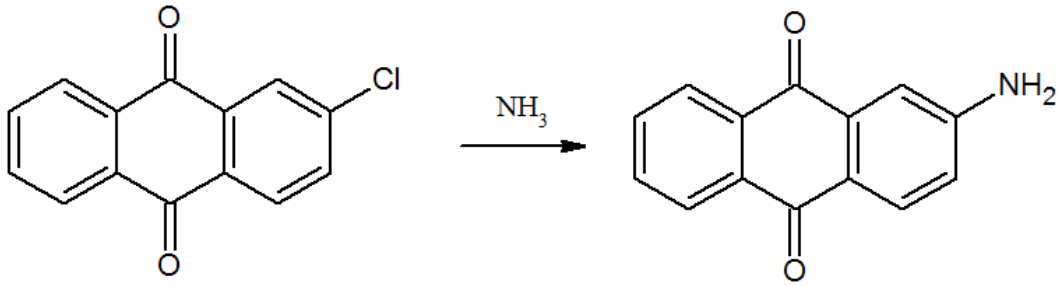
Najstarija boja koja pripada antrakinonima je alizarin koja se prije 1869. godine pripremala iz korjena grma porodice *Rubia tinctorum* a uzgajao se u Europi. Alizarin se danas priprema tako da se tali srebrna sol s natrijevim hidroksidom, te se sulfonska grupa zajedno s α-vodikom zamjenjuje hidroksilnom grupom, a da bi se spriječila istodobna redukcija 1,2-dihidroksiantrakinona, dodaje se jedan oksidirajući agens.



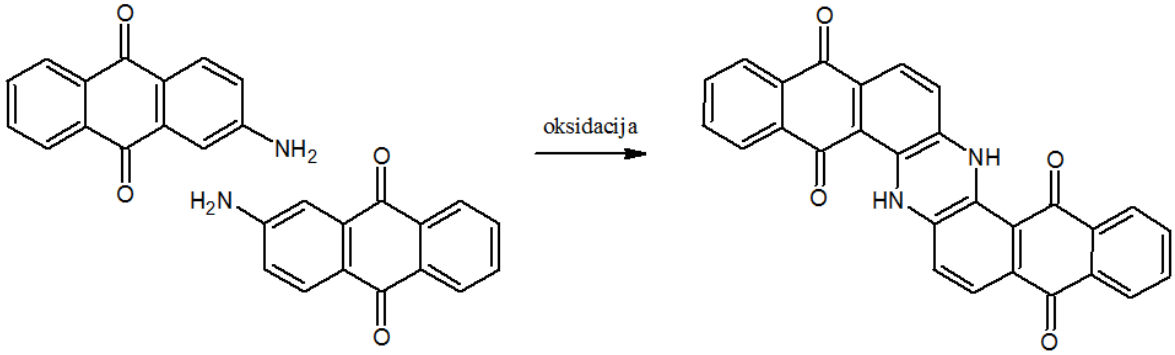
Kao međuprodukt za bojila, najčešće se koristi kinizarin, 1,4-izomer. Pripeđuje se reakcijom ftalnog anhidrida sa *p*-klorfenolom. Kondenzacija, ciklizacija i hidroliza zbivaju se u jednoj jedinoj operaciji.



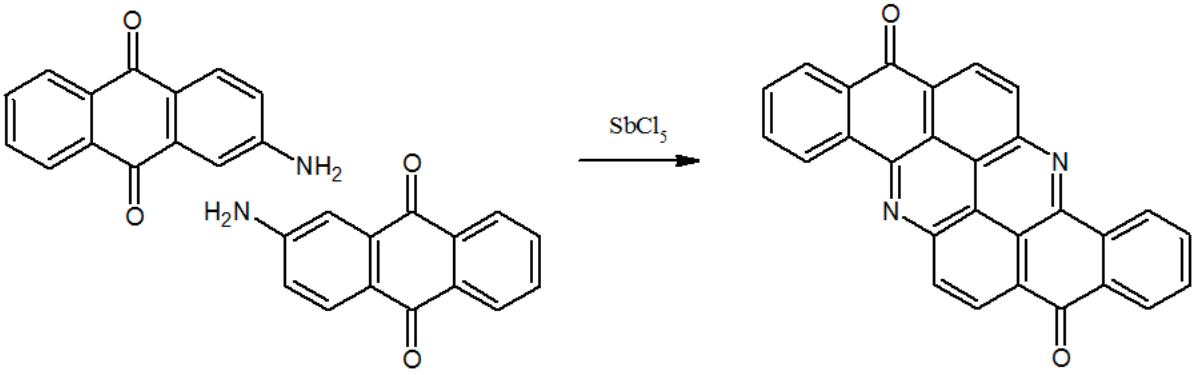
β-aminoantrakinon priređuje se iz srebrnaste soli uz upotrebu kalcijeva klorida na 195 °C ili amonolizom β-klorantrakinona. Zbog dezaktivirajućih karbonilnih skupina ne kopuliraju sa diazonijevim solima.



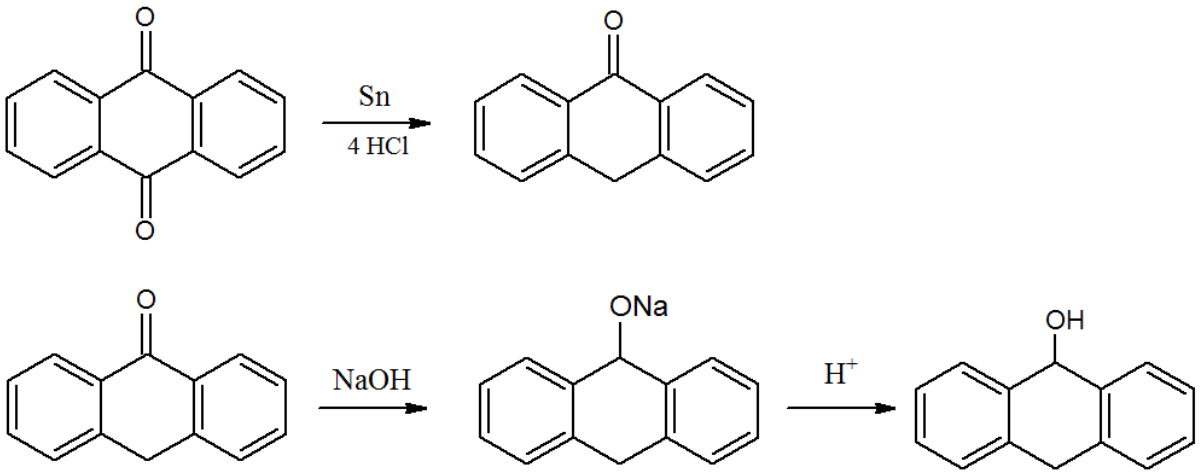
U reakciji između dva β-aminoantrakinona uz oksidaciju nastaje plavi indantren.



Ukoliko je prilikom reakcije prisutan katalizator $SbCl_5$ proces kondenzacije ide u smijeru nastajanja žutog flavantrena.



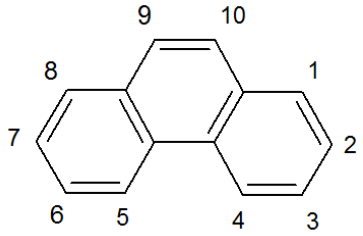
Redukcijom antrakinona s kositrom i solnom kiselinom u ledenoj octenoj kiselini daje antron koji je netopiv u vodi ali se otapa u vrućoj razrijeđenoj vodenoj otopini alkalija te nastaje sol iz koje se uz pomoć kiseline istaloži antranol.



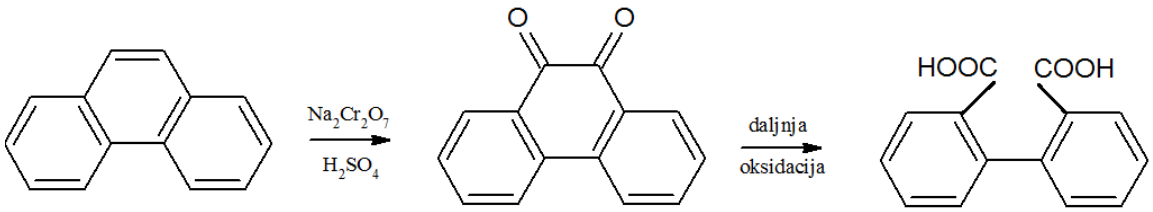
Antranon se upotrebljava za kvalitativno dokazivanje i kvantitativno određivanje ugljikohidrata. Svi poznati saharidi, polisaharidi i glikozidi daju s otopinom antranona u sumpornoj kiselini plavozelenu boju. Jedini spoj koji nije ugljikohidrat, a kod kojeg je pozitivan ovaj test, jeste furfural.

4.3. Fenantren

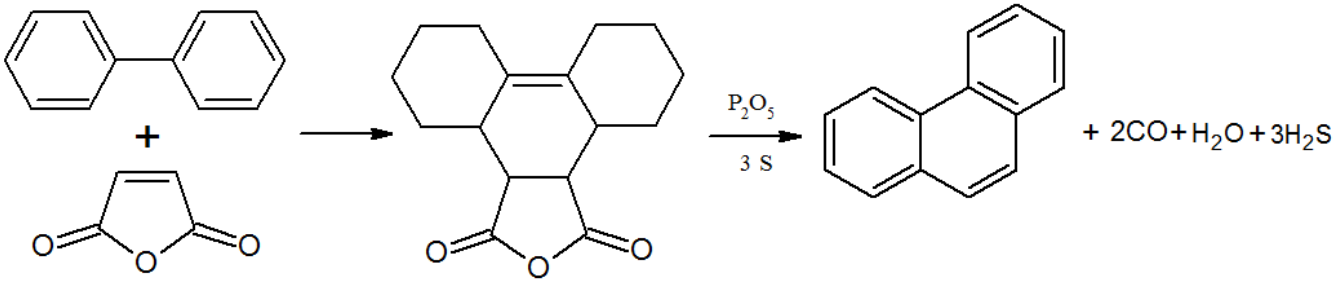
Kao što je već rečeno, fenantren je pronađen zajedno sa antracenom u frakciji kamenog ugljena sa najmanjom točkom tališta. Fenantren ima nižu točku taljenja od antracena pa ih je moguće razdvojiti na osnovi termičkih svojstava. U usporedbi sa antracenom, fenantren ima veću energiju rezonancije od 92 kcal po molu.



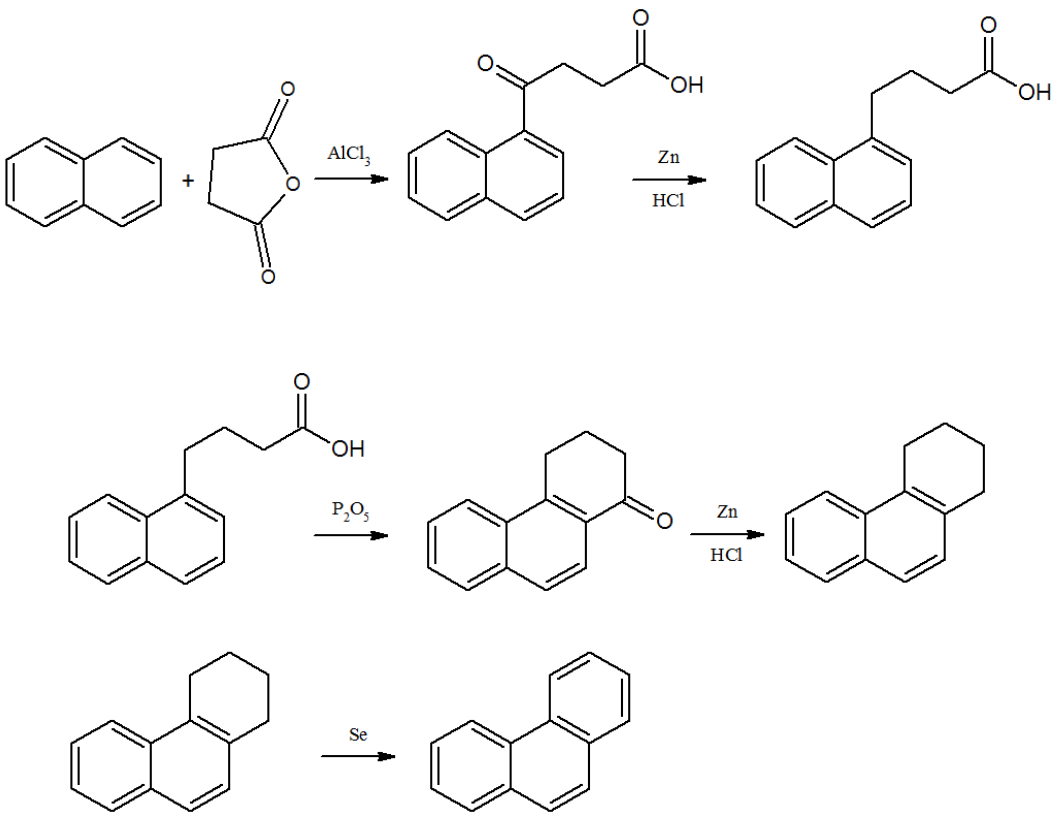
Jedan od dokaza strukture fenantrena je adicija 14 atoma vodika te nastaje perhidrofenantren. Fenantren spada u aromatske spojeve, netopive u vodi ali topljive u nepolarnim otalalima kao što je toluen. Prilikom oksidacije najprije nastaje 9,10-fenantrakinon a daljnom oksidacijom daje difensku kiselinu.



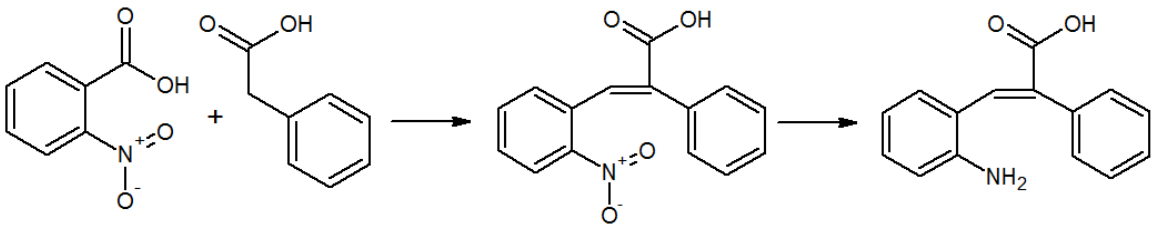
Jednu od najranijih sinteza fenantrena razvili su R. Ya. Levina i V. R. Skvarchenko.

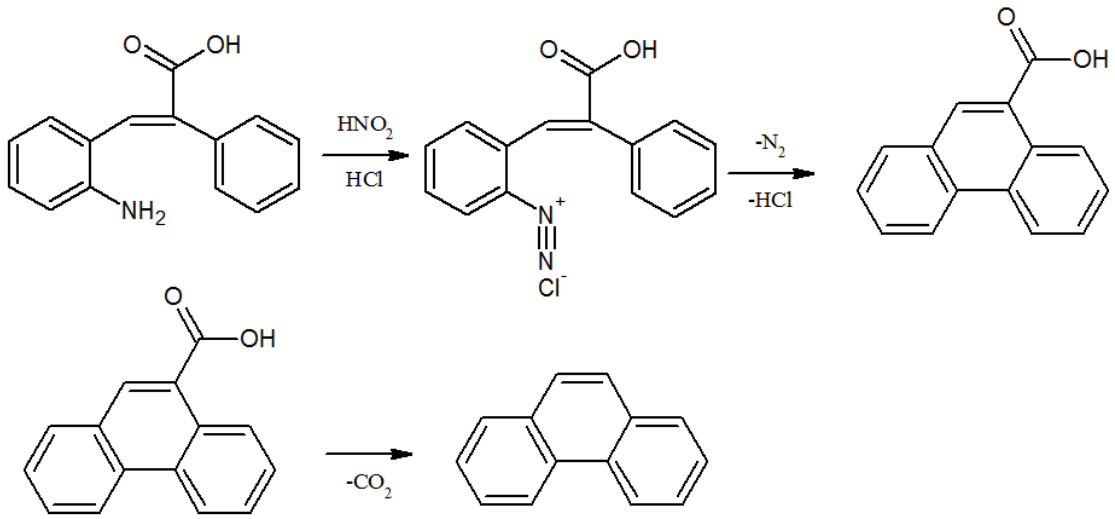


Struktura fenantrena kao niz kondenziranih prstena naftalena može se dokazati Haworth-ovom sintezom:



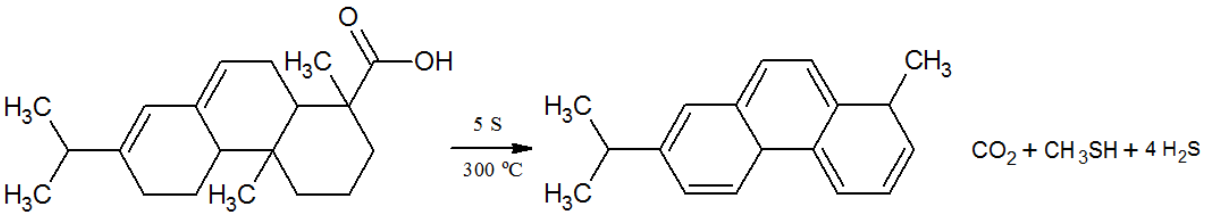
Najpoznatija metoda pripreme fenantrena je Pschorr-ova sinteza koja započinje Perkin-ovom kondenzacijom a završava Gomberg-ovom reakcijom.





Sve navedene sinteze se mogu koristiti za dobivanje velikog broja derivata fenantrena. Kao antracen, fenantren je najreaktivniji prema reakcijama u položaj 9 i 10. Hidrogeniranje, oksidacija i napad elektrofila se najčešće odvijaju u tim položajima. Prema tome glavni produkt nitriranja fenantrena je 9-nitrofenantren dok 2- i 4-nitrofenantren nastaju u manjim omjerima.

Sistem prstena u abijetinskoj kiselini koja je glavni sastojak crnogorične smole, identificiran je izolacijom retena, 1-metil-7-izopropilfenantrena, iz produkta dehidrogenacije.



LITERATURA

1) C.R. Noller, Kemija organskih spojeva, Tehnička knjiga Zagreb, 1973.
2) Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A.: Fundamentals Of Organic Chemisrty. MIR Publishers Moscow
3) R.T. Morrison, R.N. Boyd, Organska kemija, Liber, Zagreb, 1979.
4) G. Solomons, C. Fryhle, Organic chemistry, John Wiley and Sons, New York, 2000.
5)
6) P.F. Gordon, P. Gregory, Organic chemistry in colour, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
7) . Gorzynski Smith, Organic chemistry, McGraw-Hill, New York, 2006
8) Aromatic Substitution Reactions Part II. http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/benzrx2.htm
9) Khan Academy. Aromatic compounds. https://www.khanacademy.org/science/organic-chemistry/aromatic-compounds

.

DODATAK:Sve strukturne formule, mehanizmi, grafovi i slike rađeni su pomoću programa:

ACD/ChemSketch (Freeware)

WebLab ViewerPro 4.0