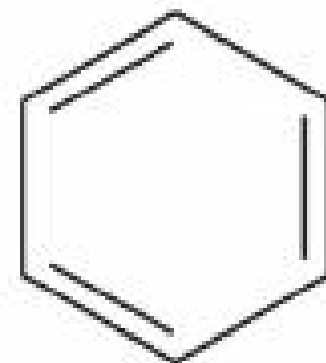
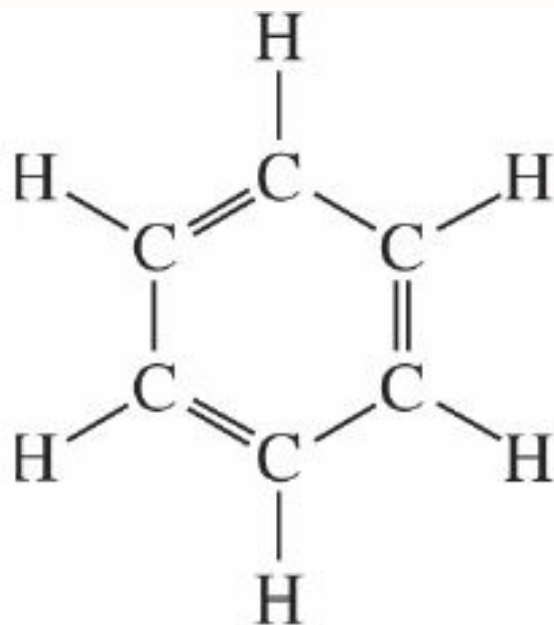


AROMATIČNI UGLJOVODONICI

AROMATIČNI UGLJOVODONICI

- Aromatični ugljovodonici su grupa ugljovodonika koji se hemijski razlikuju od zasićenih i nezasićenih ugljovodonika
 - veliki stepen nezasićenosti;
 - C-C veza je po dužini između proste (154 pm) i dvogube (133 pm) i iznosi 139 pm;
 - otporni su prema oksidacionim i adicionim reakcijama;
 - podležu reakcijama elektrofilne supstitucije;
 - imaju veliku rezonancionu energiju, odnosno veoma su stabilni
- Karakteristična grupacija je šestočlani prsten sa tri konjugovane dvostruke veze –benzenov prsten

- Otkriven 1825. godine od strane Faraday-a
- Tek 1865. godine Kekulé postavlja zadovoljavajuću, cikličnu strukturu benzena

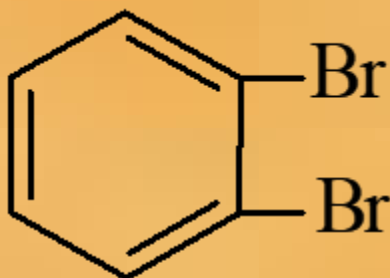


Kekileova struktura
benzena



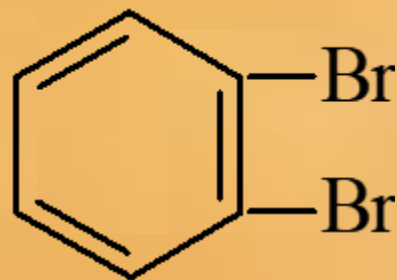
STRUKTURA BENZENA

- Ova struktura je u skladu sa eksperimentalnom činjenicom da su svi vodonikovi atomi u benzenu ekvivalentni i da postoji samo jedan monosupstitucioni proizvod, C_6H_5Y
- Međutim, po ovoj strukturi trebalo bi da postoje dva različita 1,2-dibrombenzena:



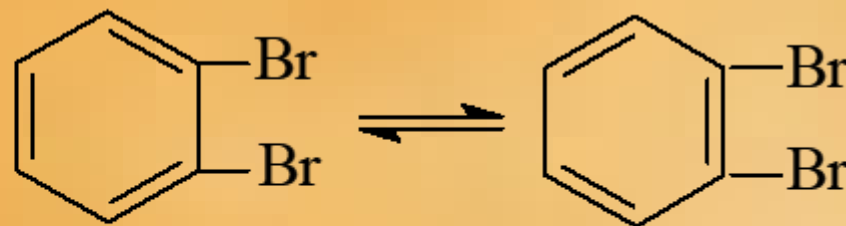
I

i



II

- Kekulé je pretpostavio da benzen i njegovi derivati postoje u dva oblika koji su u dinamičkoj ravnoteži

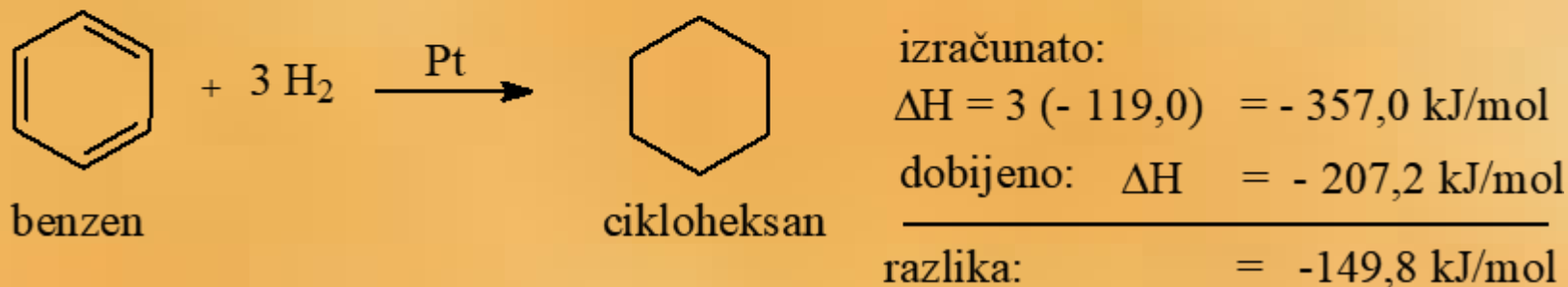
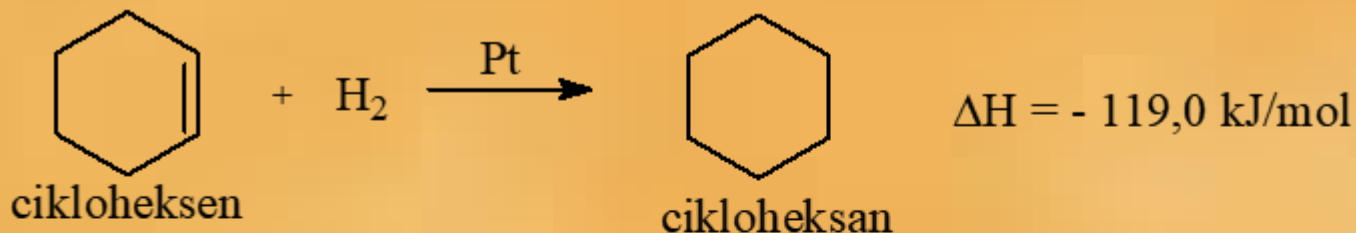


I

II

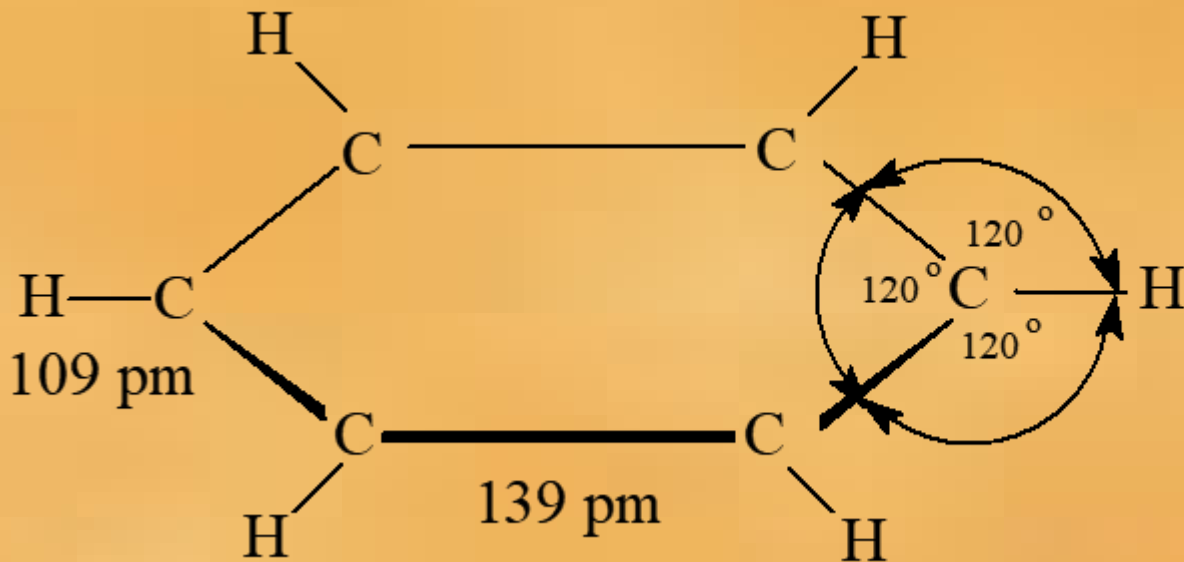
- Danas je poznato da ovakva ravnoteža između dva oblika benzena ne postoji
- **Eksperimentalne činjenice o benzenu:**
 - stabilan molekul
 - pravilan šestougao
 - sve veze između C-atoma su iste dužine
 - uglovi veza C-C-C i C-C-H su 120° - trigonalna hibridizacija
 - sve C-H veze su ekvivalentne

- Što je vrednost za toplotu hidrogenizacije manja, to je jedinjenje stabilnije

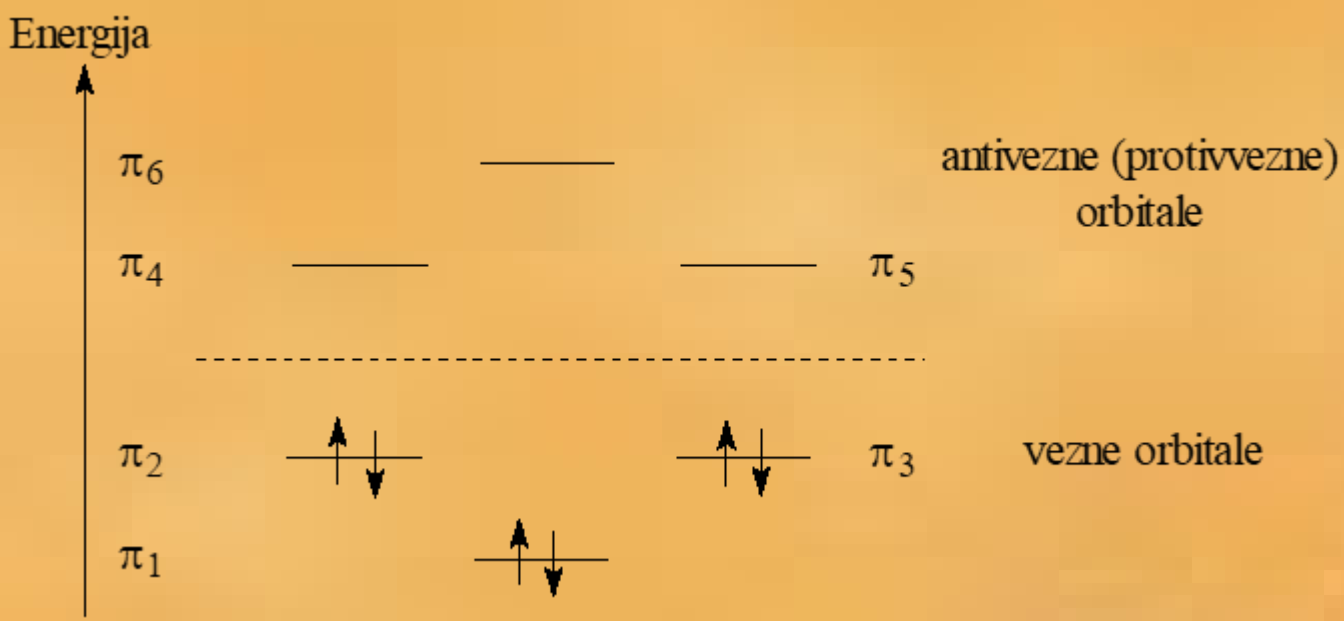
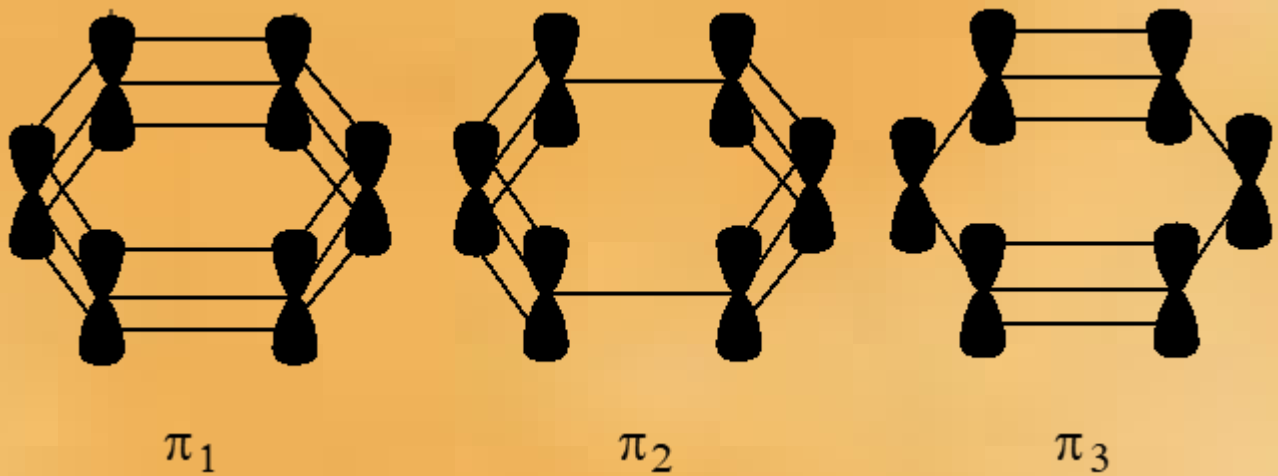


- Razlika između količine toplote koja se stvarno oslobodi i vrednosti izračunate na osnovu Kekulé-ove strukture naziva se rezonanciona energija (ili energija delokalizacije)
- Kekulé-ove strukture kojima se predstavlja benzen nisu različiti molekuli koji su u ravnoteži, već predstavljaju jedan molekul koji se opisuje sa dve rezonancione strukture

- Svaki od 6 C-atoma u benzenu vezan je sp^2 -hibridnim orbitalama za tri druga atoma (2C i 1H)
- Svih 6 C-atoma leže u istoj ravni, u uglovima pravilnog šestougona (ovakvu geometriju uslovljava sp^2 -hibridizacija)
- Svi uglovi, C-C-C i C-C-H, iznose 120°



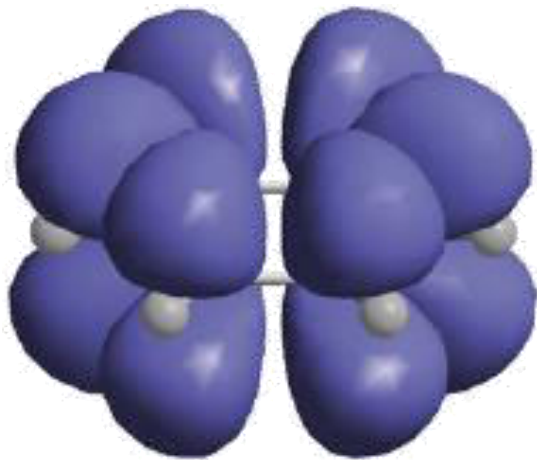
- Svaki ugljenikov atom u benzenu sadrži još po jednu nepromenjenu p -orbitalu sa po jednim elektronom



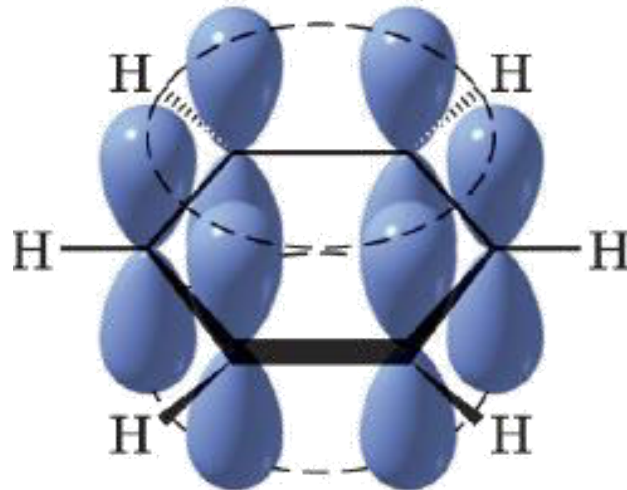
- Preklapanjem ovih šest atomskih orbitala dobija se ukupno šest molekularskih orbitala, od kojih su tri vezne.

STRUKTURA BENZENA

- Ugljenikovi atomi u benzenu su sp^2 hibridizovani sa p orbitalama na svih 6 atoma (a)
- p orbitale se preklapaju oko prstena (b) tako da se vezujuća molekulska orbitala sa gustinom elektrona iznad i ispod ravni prstena (c).



a)

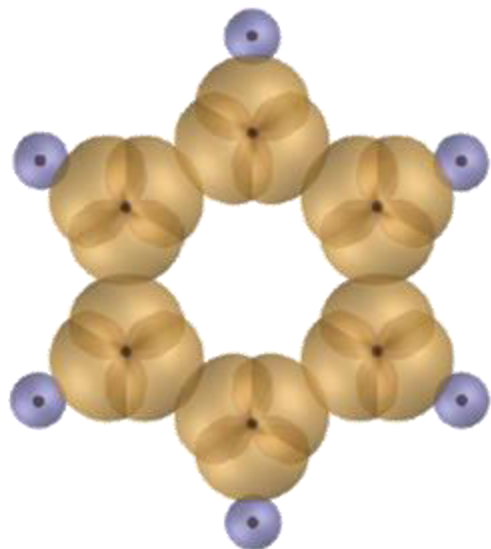


b)

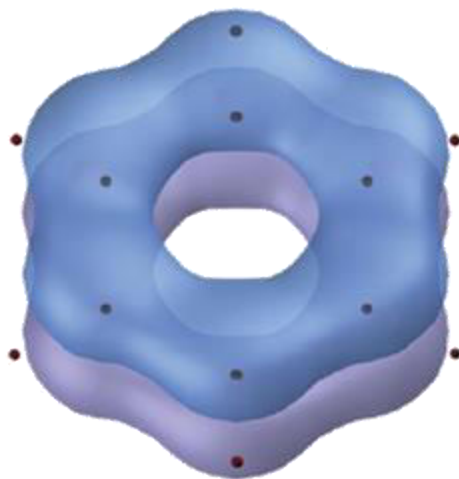


c)

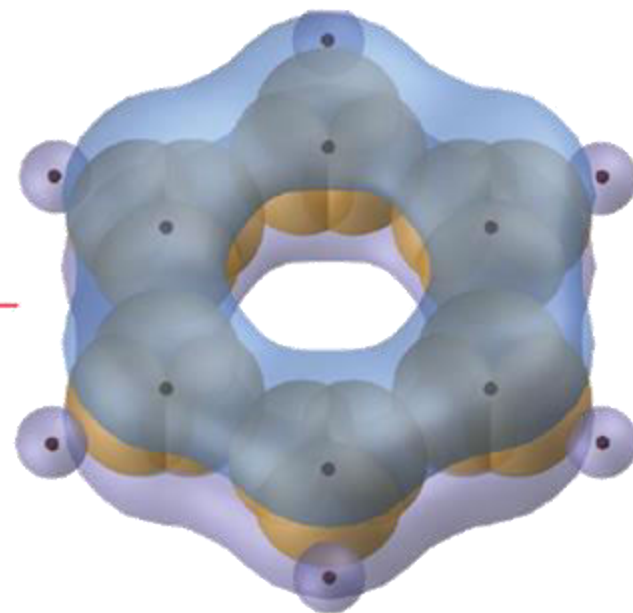
AROMATIČNOST BENZENA



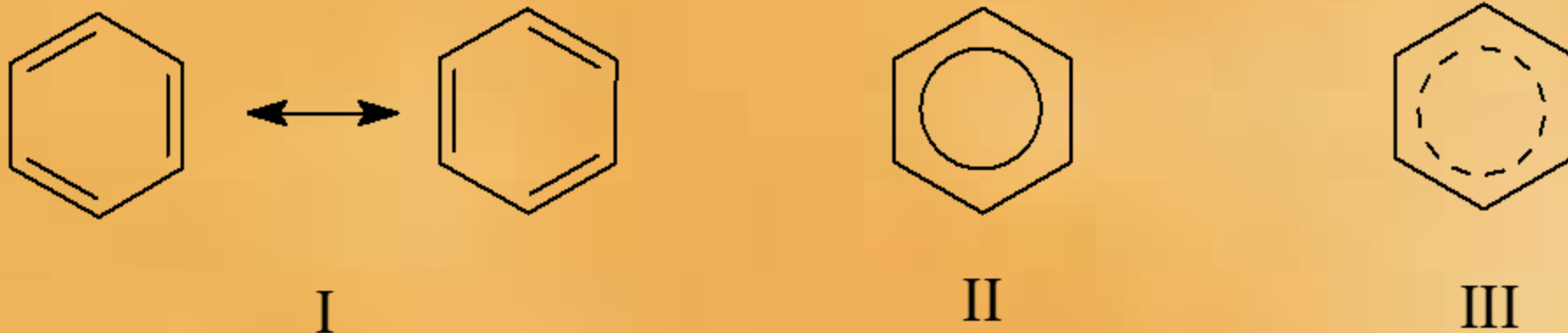
σ veze



π veze



- Benzenov prsten se može predstaviti na više načina od kojih svaki ima svojih prednosti

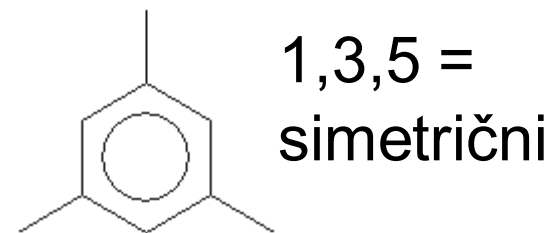
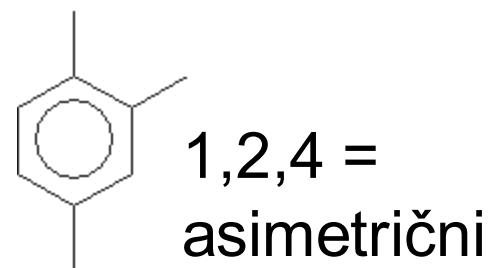
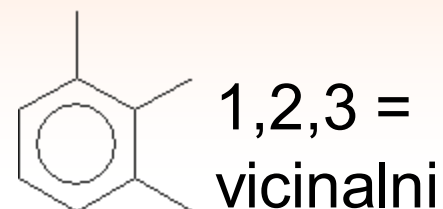
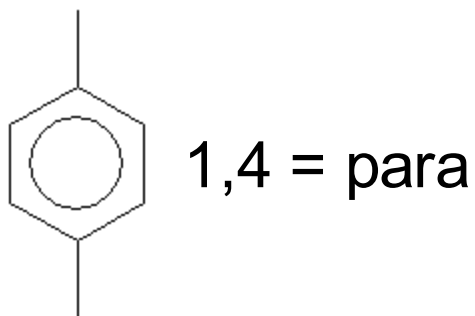
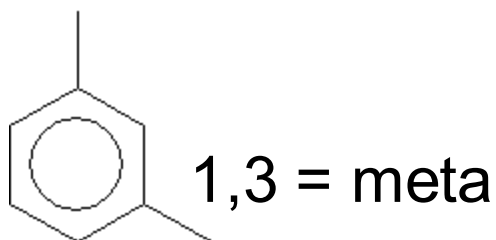
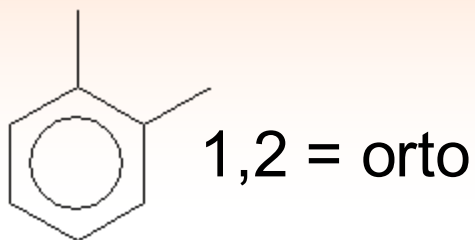
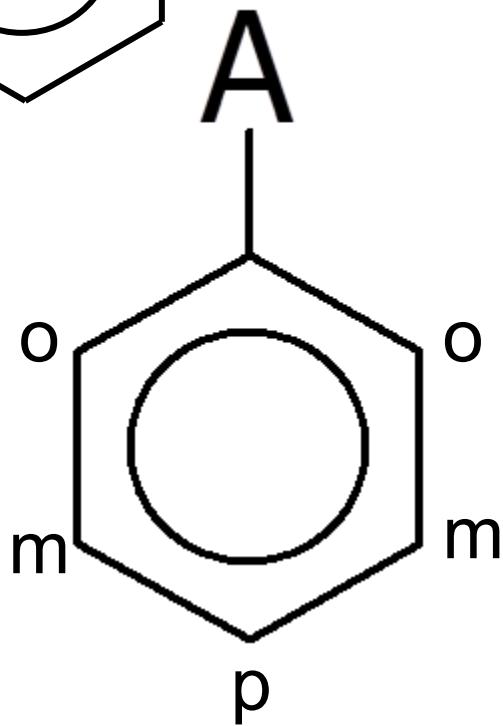
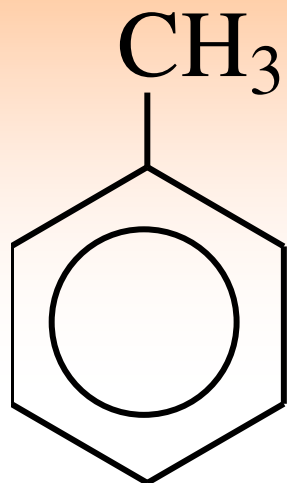


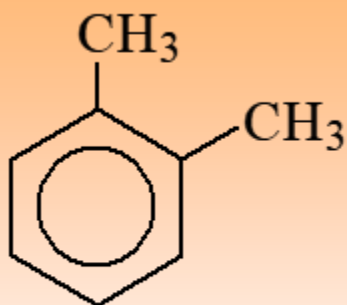
- Na osnovu Hückel-ovog pravila aromatičnosti (ili "(4n+2) pravila"), moguće je predvideti da li neko jedinjenje ima aromatični karakter. Ovo pravilo glasi:
 - *Monociklična, planarna jedinjenja sa konjugovanim vezama, koja imaju (4n+2) π -elektrona ($n = 0, 1, 2, \dots$) i popunjene sve vezne π -molekulske orbitale, pokazuju izuzetnu stabilnost i kaže se da imaju aromatični karakter.*

AROMATIČNA JEDINJENJA

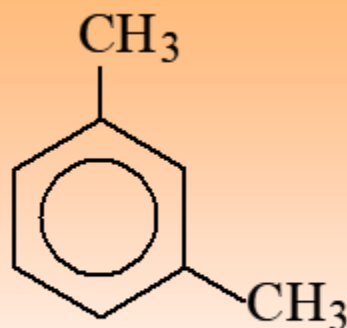
- **Planarna** - sadrže sp^2 hibridizovane orbitale
- Sadrže **konjugovane** dvostruke veze
- Imaju **$4n+2$** π -elektrona

NOMENKLATURA, IZOMERIJA

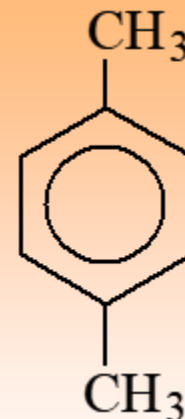




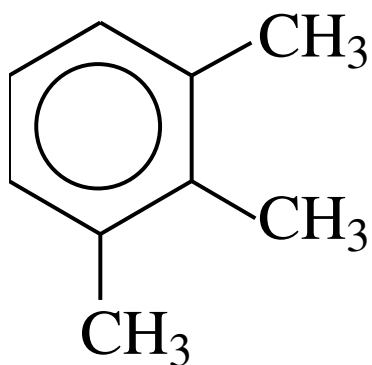
1,2-dimetilbenzen
(o-ksilen)



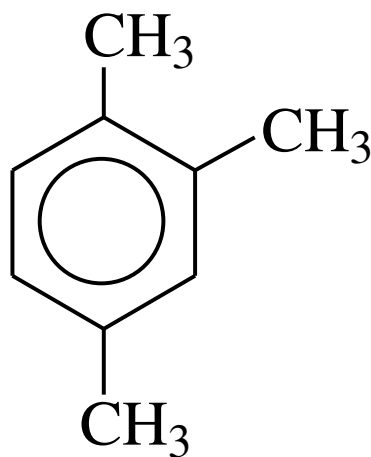
1,3-dimetilbenzen
(m-ksilen)



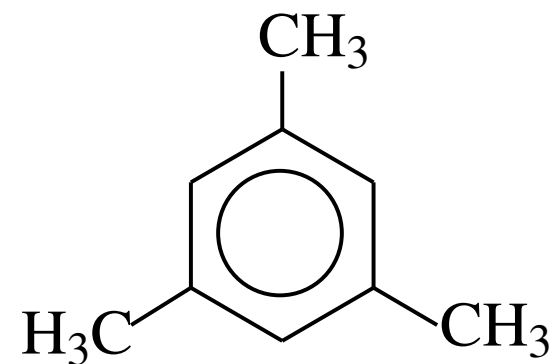
1,4-dimetilbenzen
(p-ksilen)



1,2,3-trimetilbenzen
(vicinalni)

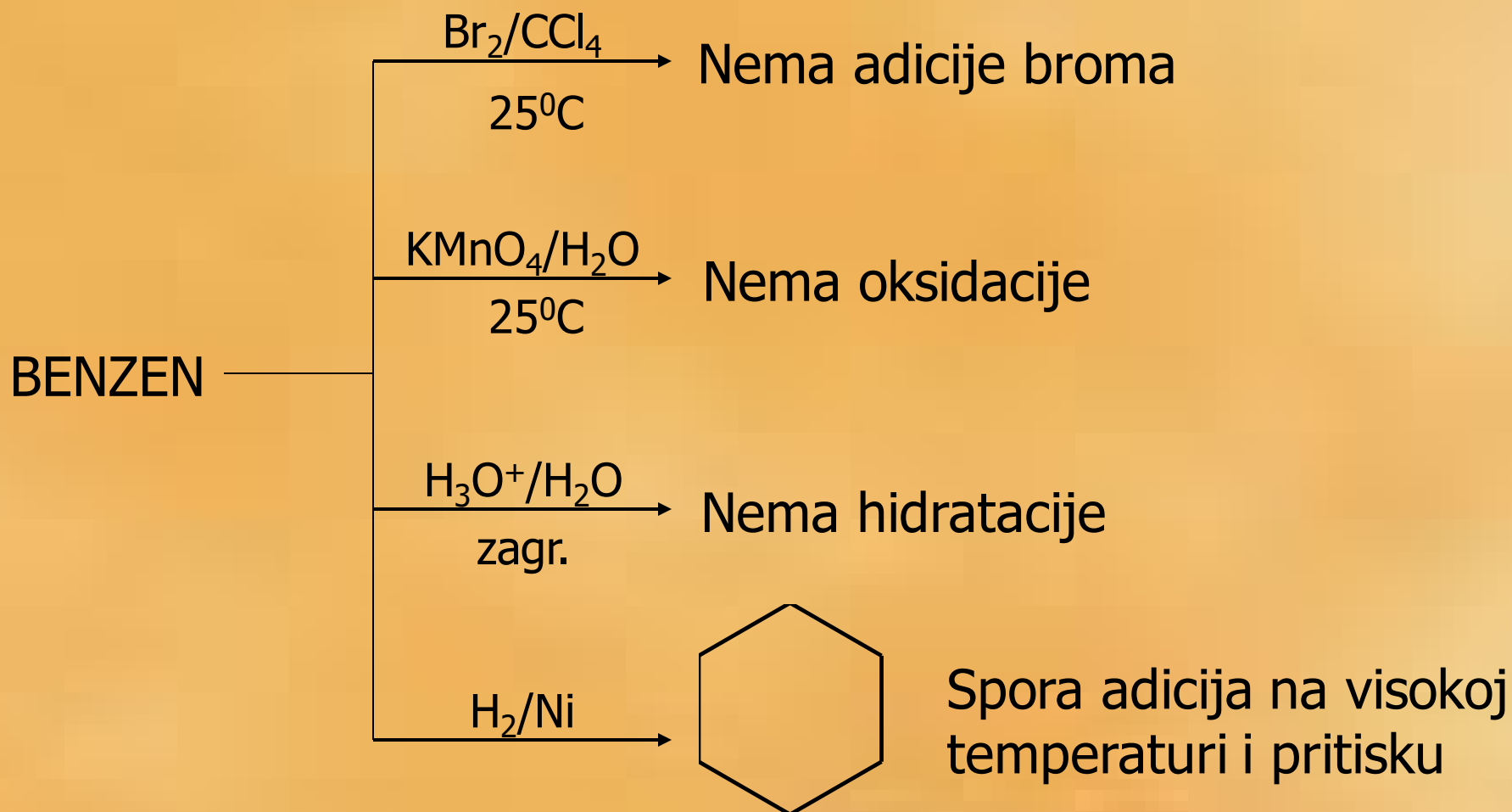


1,2,4-trimetilbenzen
(asimetrični)



1,3,5-trimetilbenzen
(simetrični)

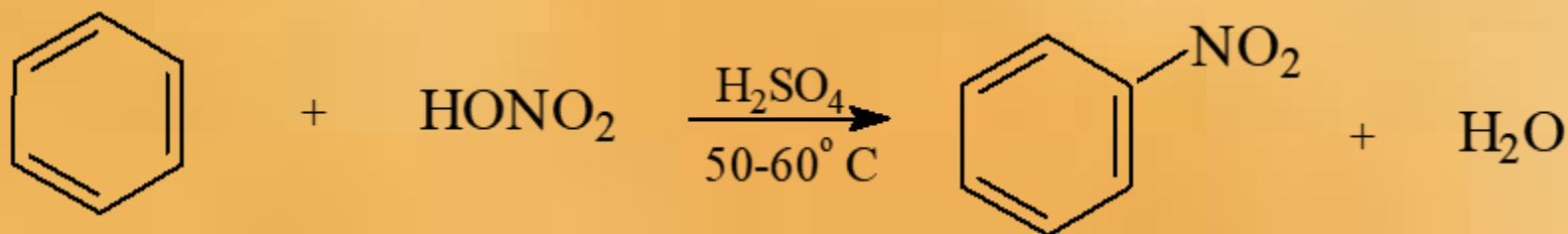
- Benzen je bezbojna, pokretljiva tečnost
- Ne rastvara se u vodi
- Njegove pare su otrovne



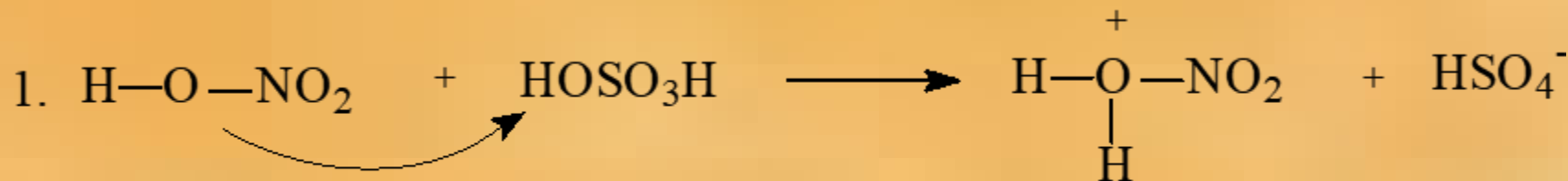
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- Većinom podleže reakcijama elektrofilne supstitucije

1. Nitrovanje – smeša cc H₂SO₄ i cc HNO₃

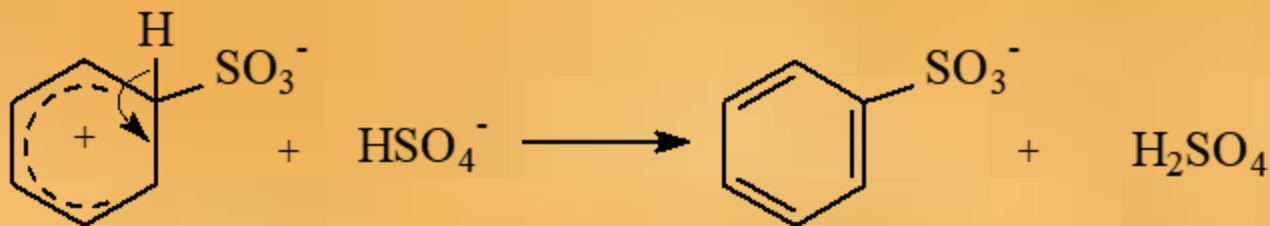
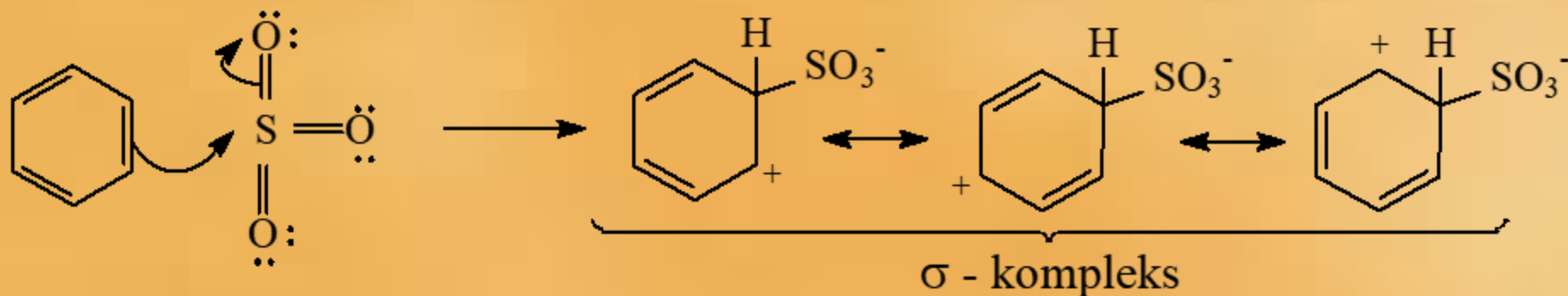


Uloga smeše za nitrovanje:



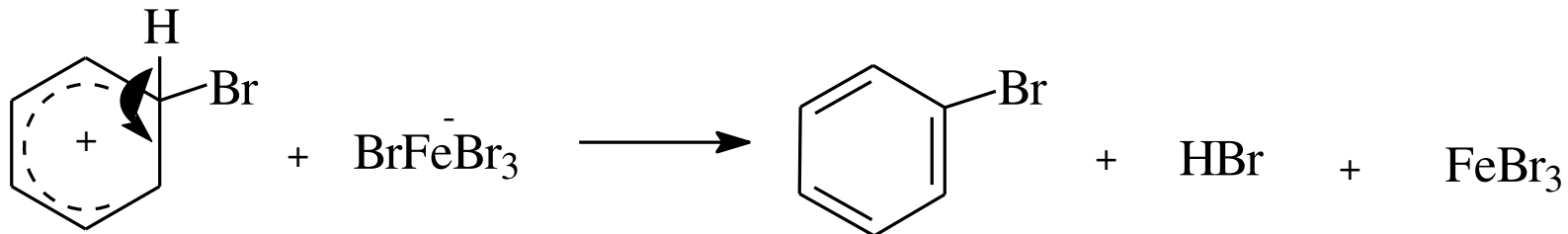
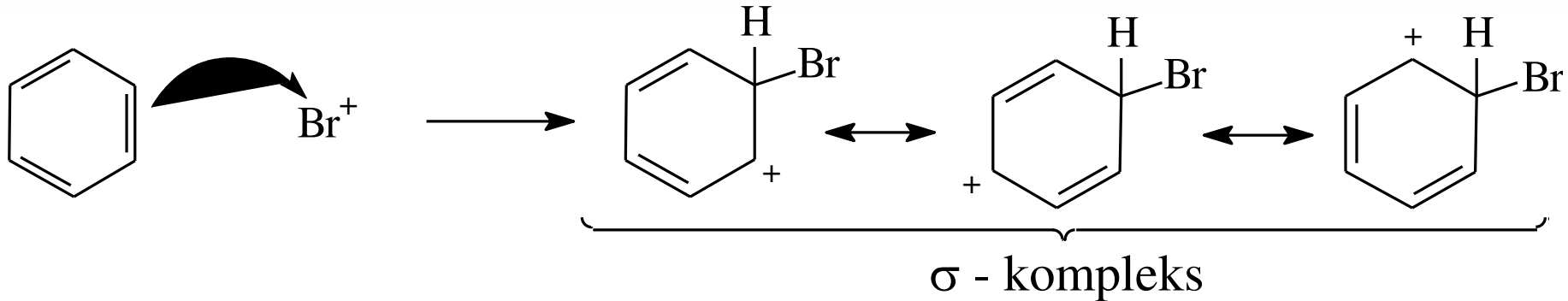
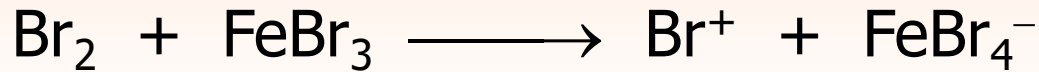
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

2. Sulfonovanje – sa “pušljivom” H_2SO_4 (obogaćena SO_3)



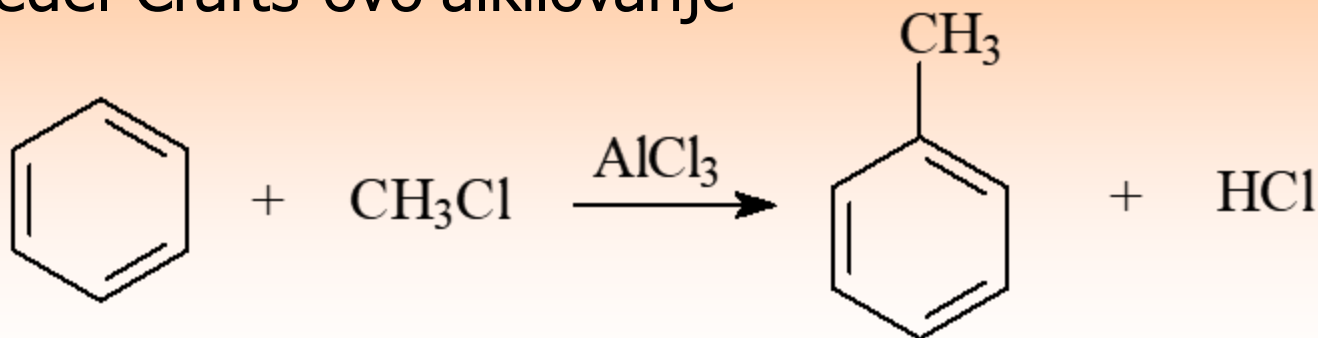
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

3. Halogenovanje - Benzen reaguje sa bromom ili hlorom samo u prisustvu Lewis-ove kiseline i to najčešće FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , i gradi brom- ili hlorbenzen.

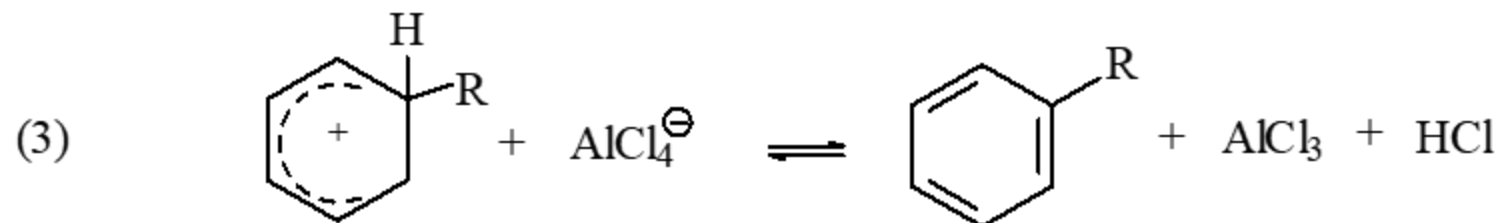
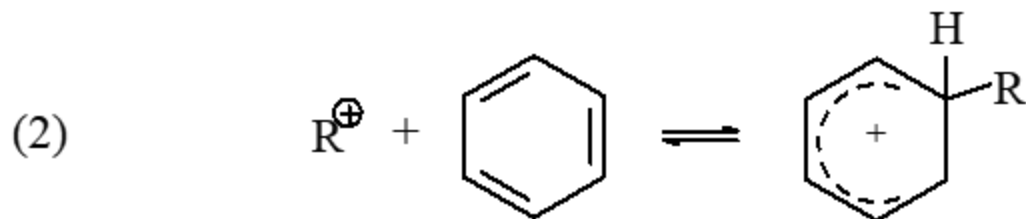


HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

4. Friedel-Crafts-ovo alkilovanje

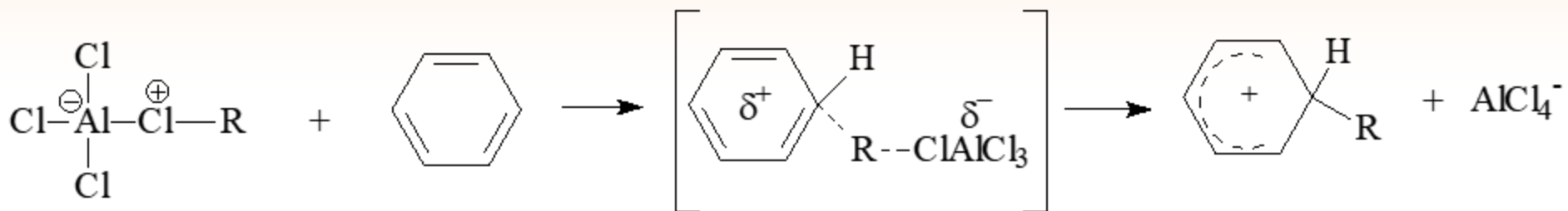


- Mehanizam reakcije:

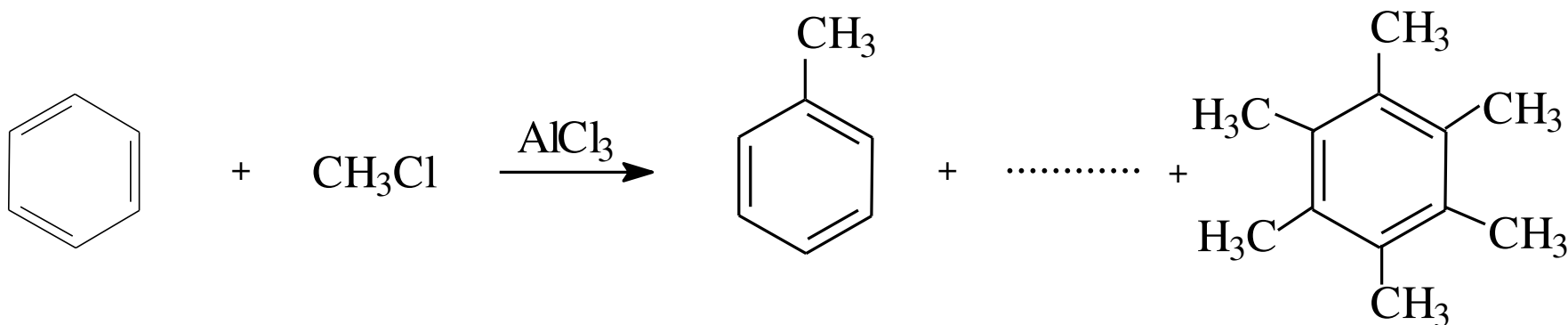


HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- reaktivna vrsta je alkil karbonijum-jon
- ima dokaza da postoji i drugi mehanizam za ovu reakciju

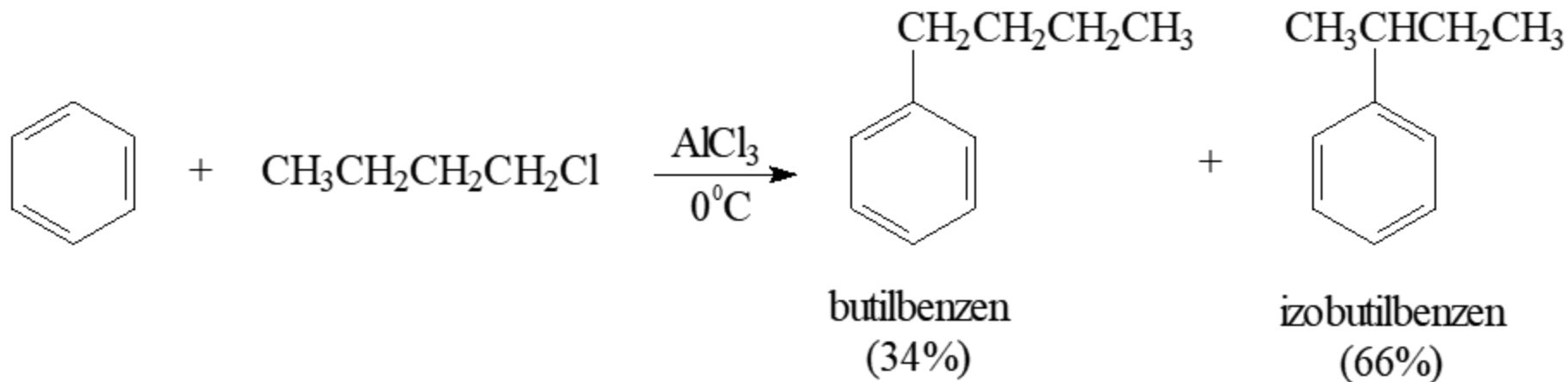
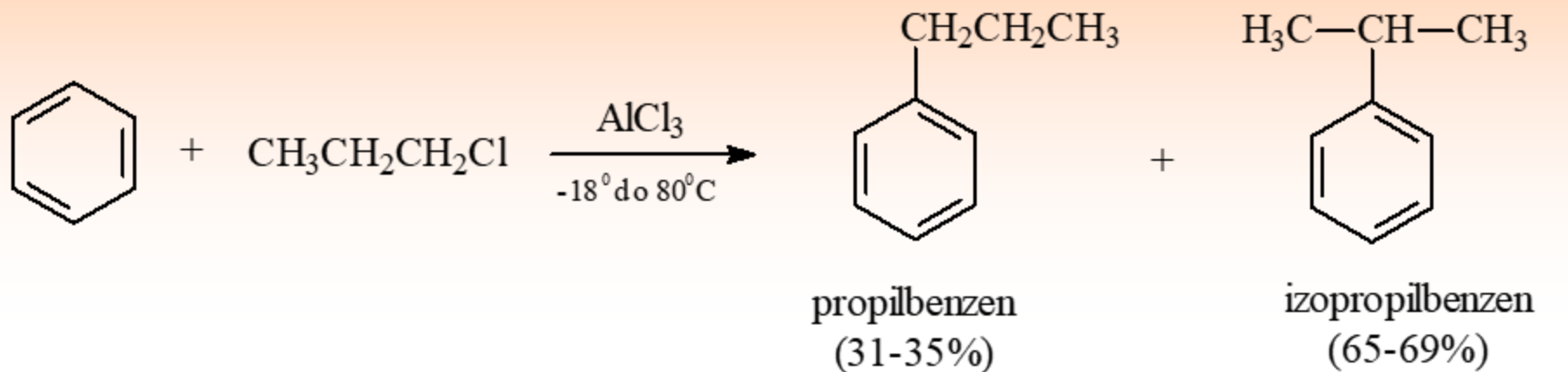


- Pri reakcijama alkilovanja često nastaju polialkil derivati (alkil grupa aktivira prsten)

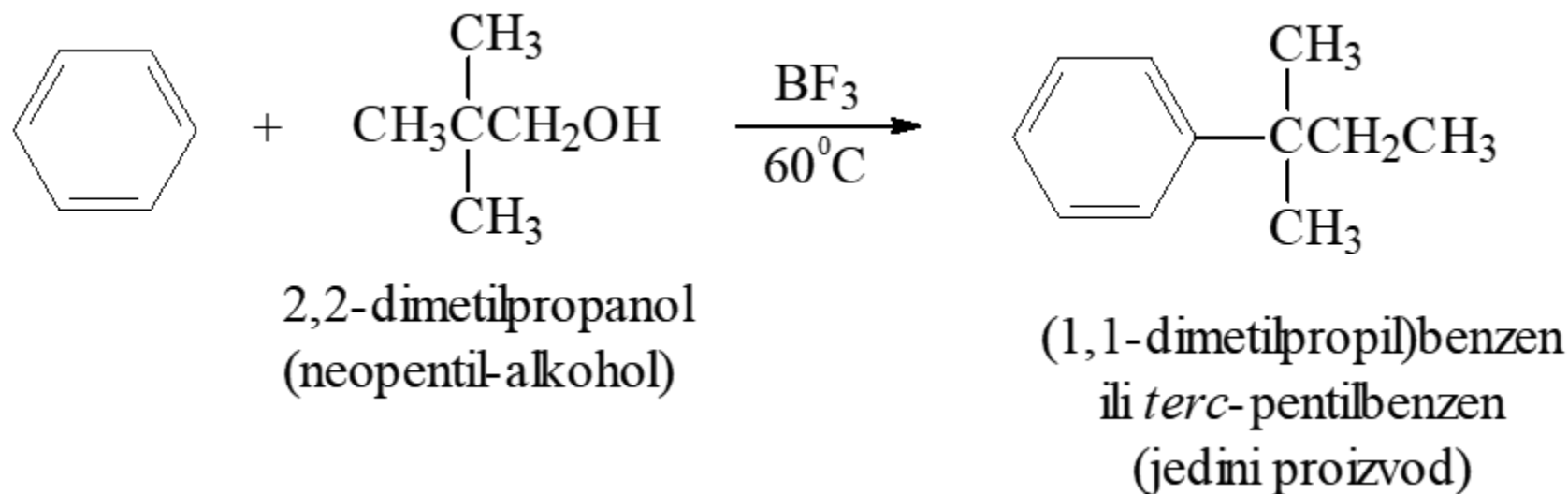
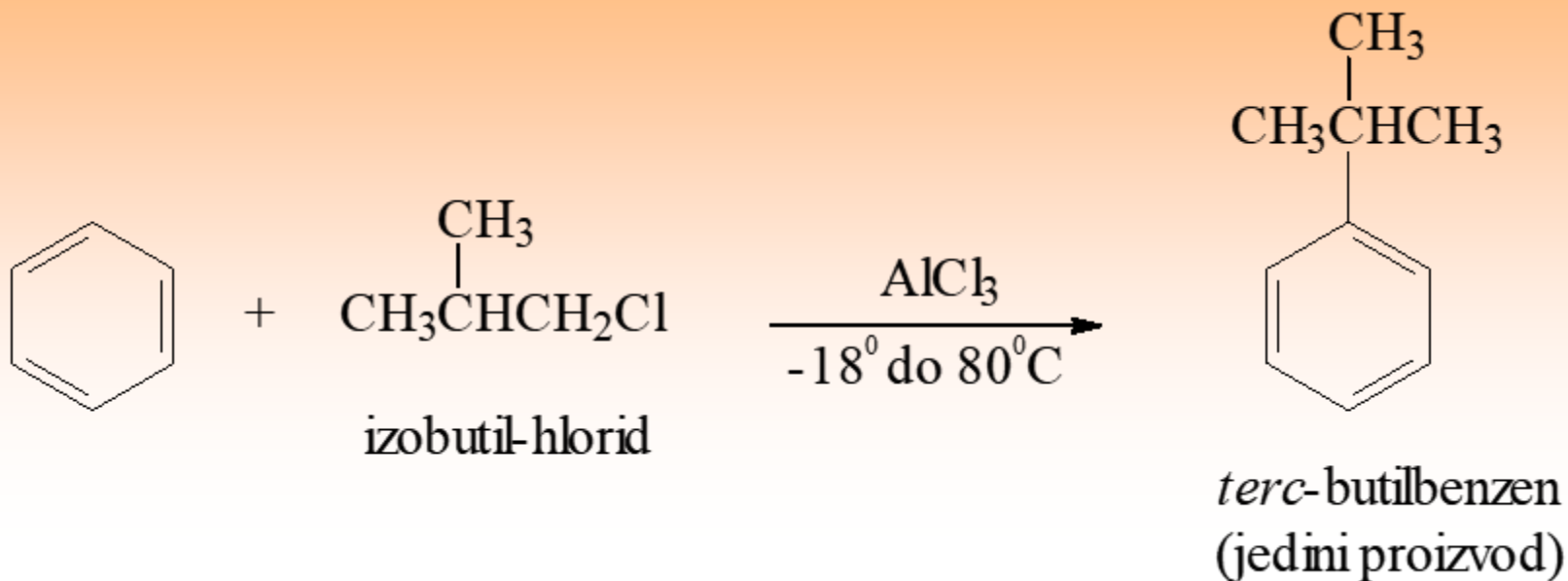


HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- "Neočekivani" proizvodi



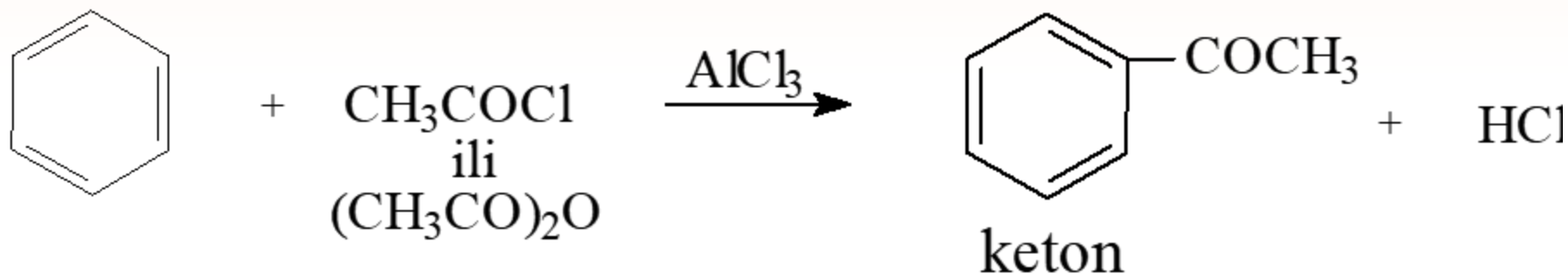
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA



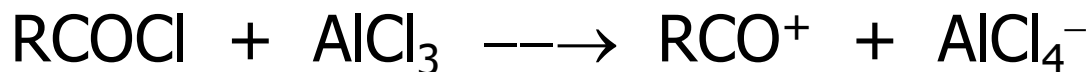
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

5. Friedel-Crafts-ovo acilovanje

- Analogna je reakciji alkilovanja, samo što se u ovom slučaju u prsten uvodi alkanoil (acil) grupa.

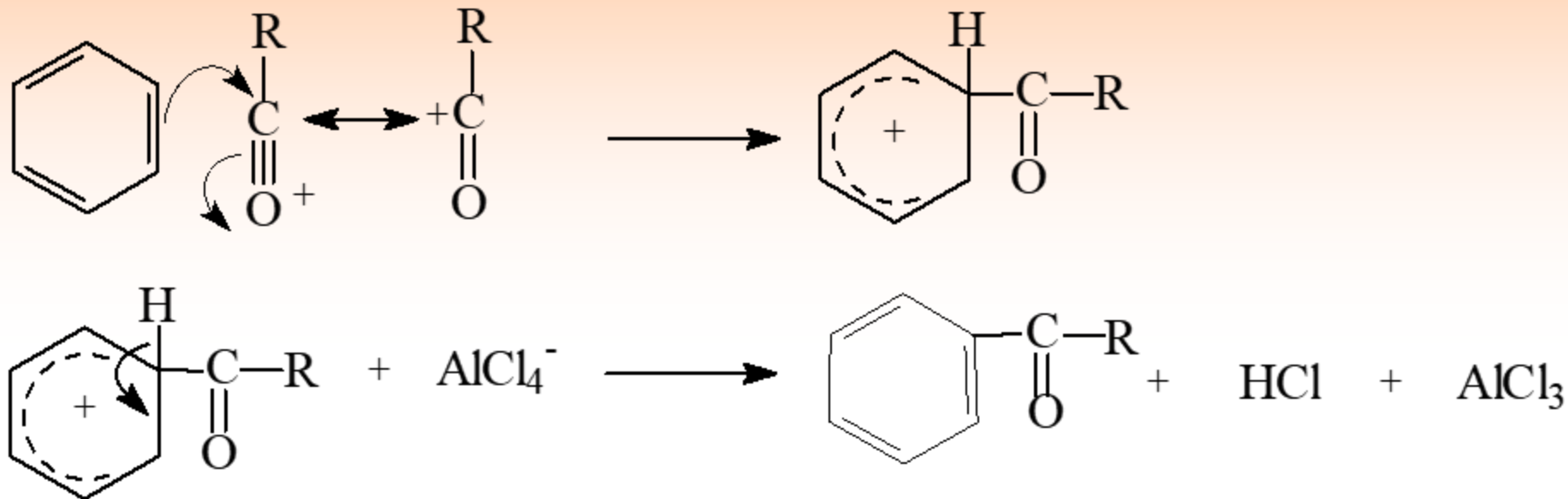


- Lewis-ova kiselina katalizuje reakciju stvaranjem elektrofilnog acilijum-jona:



HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- Dalji tok reakcije je potpuno isti.

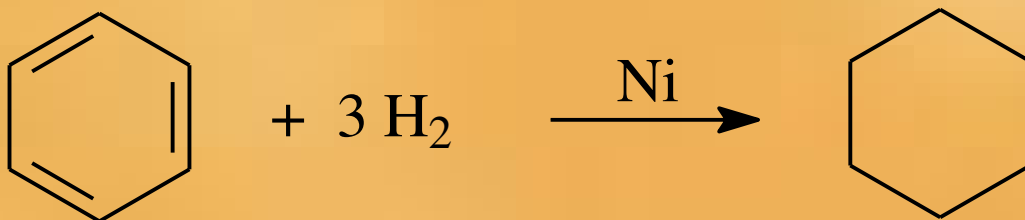


- Acil grupa dezaktivira jezgro (privlači elektrone), pa se reakcija zaustavlja na monosupstituciji
- Pri acilovanju ne dolazi do preuređivanja
- Od dobijenih ketona redukcijom se mogu dobiti aromatični alkoholi ili čak ugljovodonici

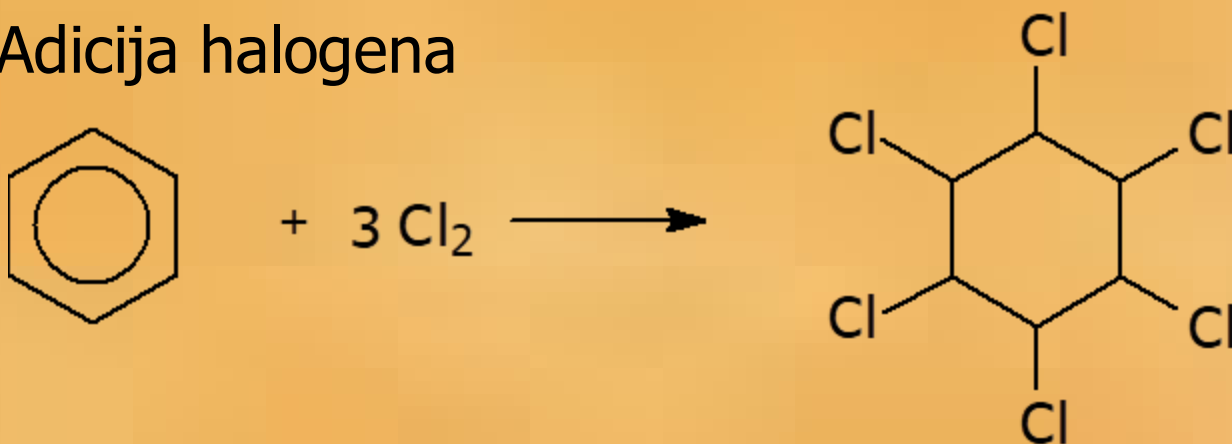
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- Reakcije adicije

1. Adicija vodonika



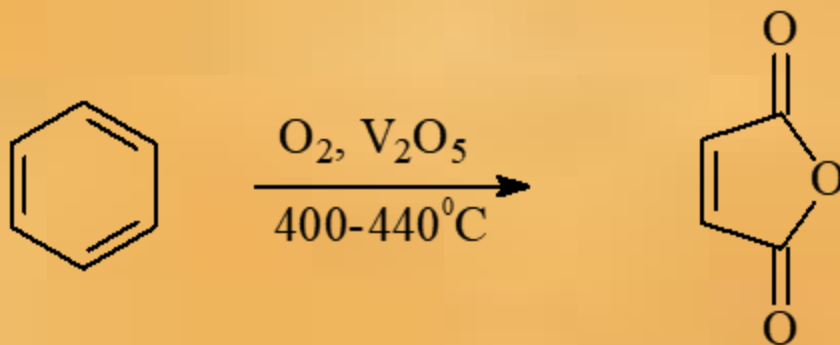
2. Adicija halogena



heksahlorcikloheksan
LINDAN - pesticid

HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

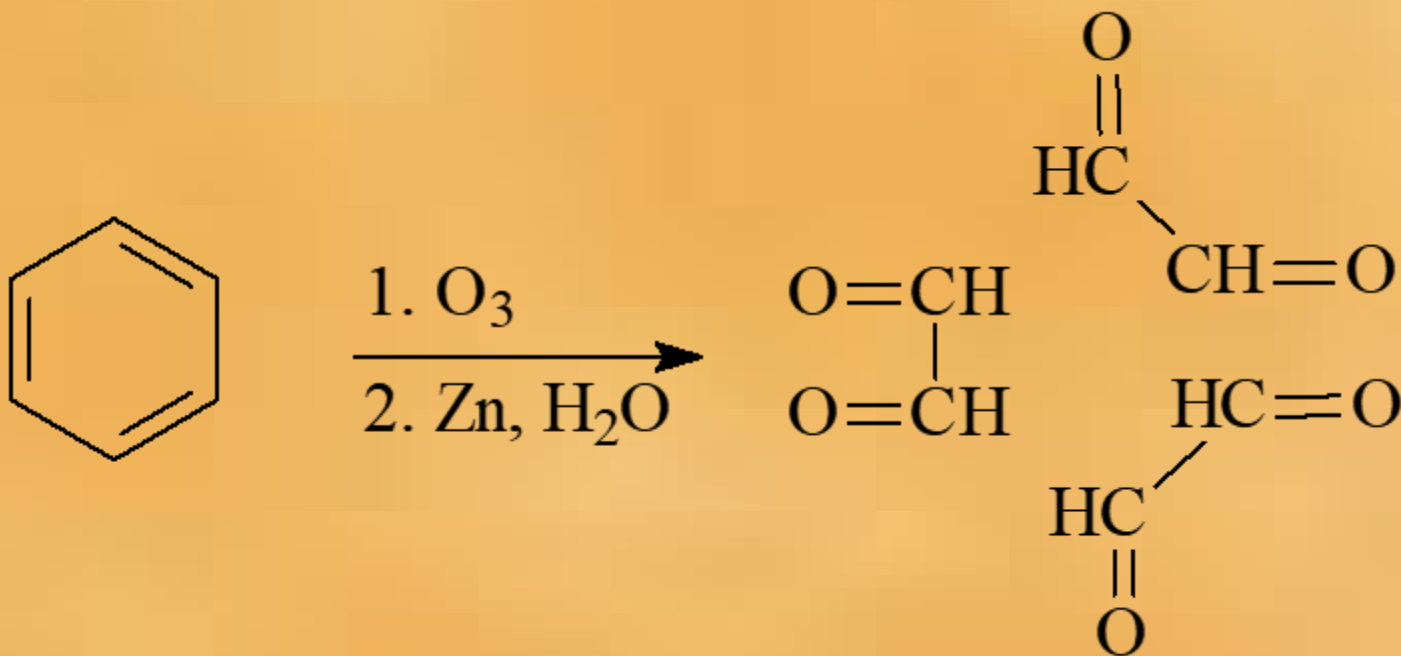
- Reakcije oksidacije
 - Sam benzen je vrlo otporan prema oksidacionim sredstvima
 - uobičajeni reagensi korišćeni za oksidaciju alkena (npr. CrO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4) ne deluju na benzen
 - na visokoj temperaturi benzen se može oksidovati u anhidrid maleinske kiseline vazдушnim kiseonikom u prisustvu V_2O_5 kao katalizatora:



anhidrid maleinske kiseline

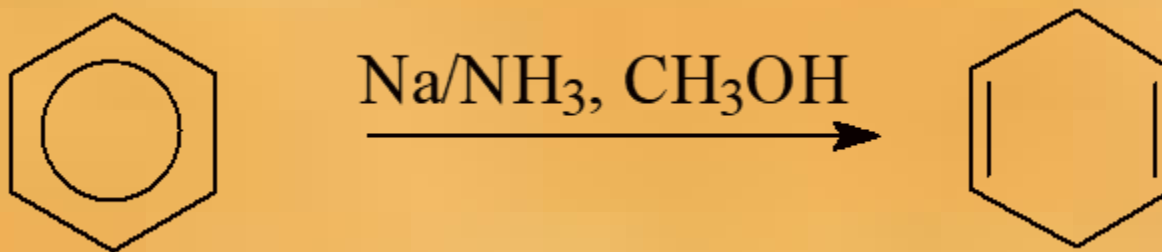
HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- Reakcije ozonolize – nastaje glioksal

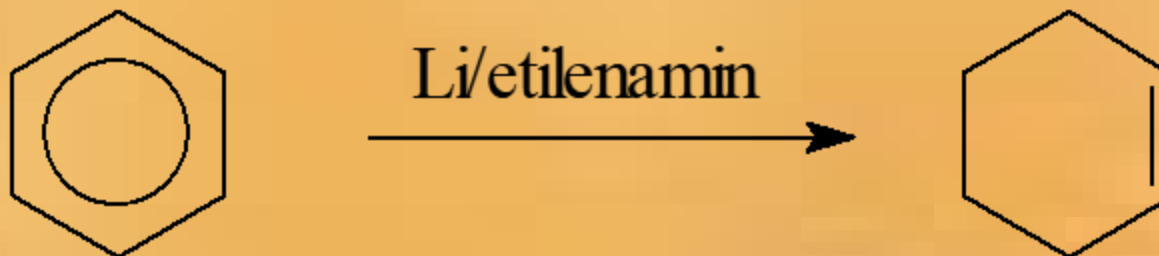


HEMIJSKE OSOBINE BENZENA

- Reakcije redukcije
 - Parcijalnom redukcijom benzena – Birch-ovom metodom – dobija se 1,4-dihidrobenzen ili cikloheksadien:

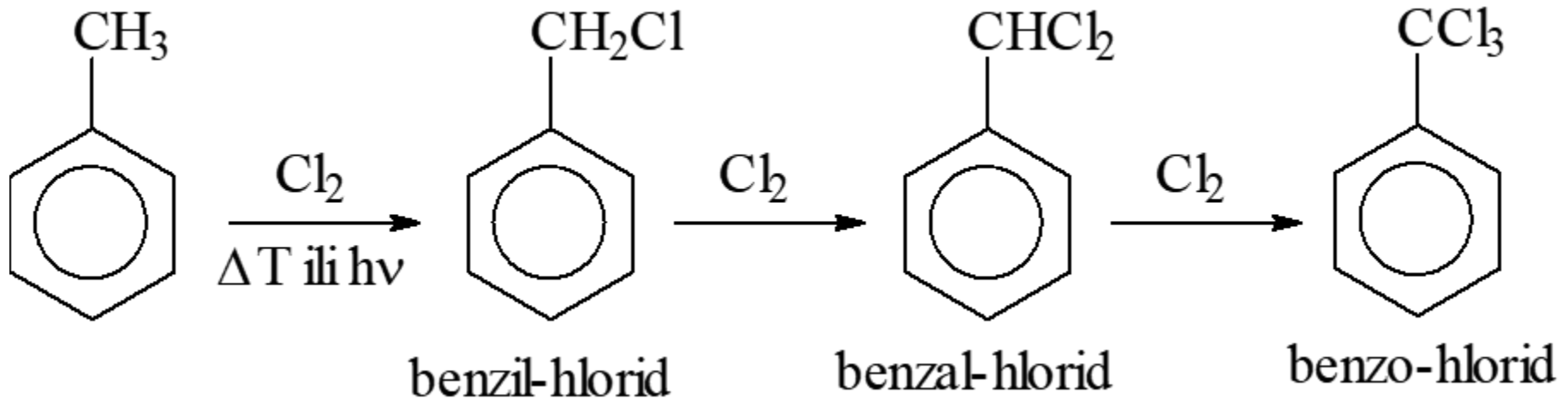


- Kada se benzen redukuje sa metalnim litijumom u etilenaminu, dobija se cikloheksen:

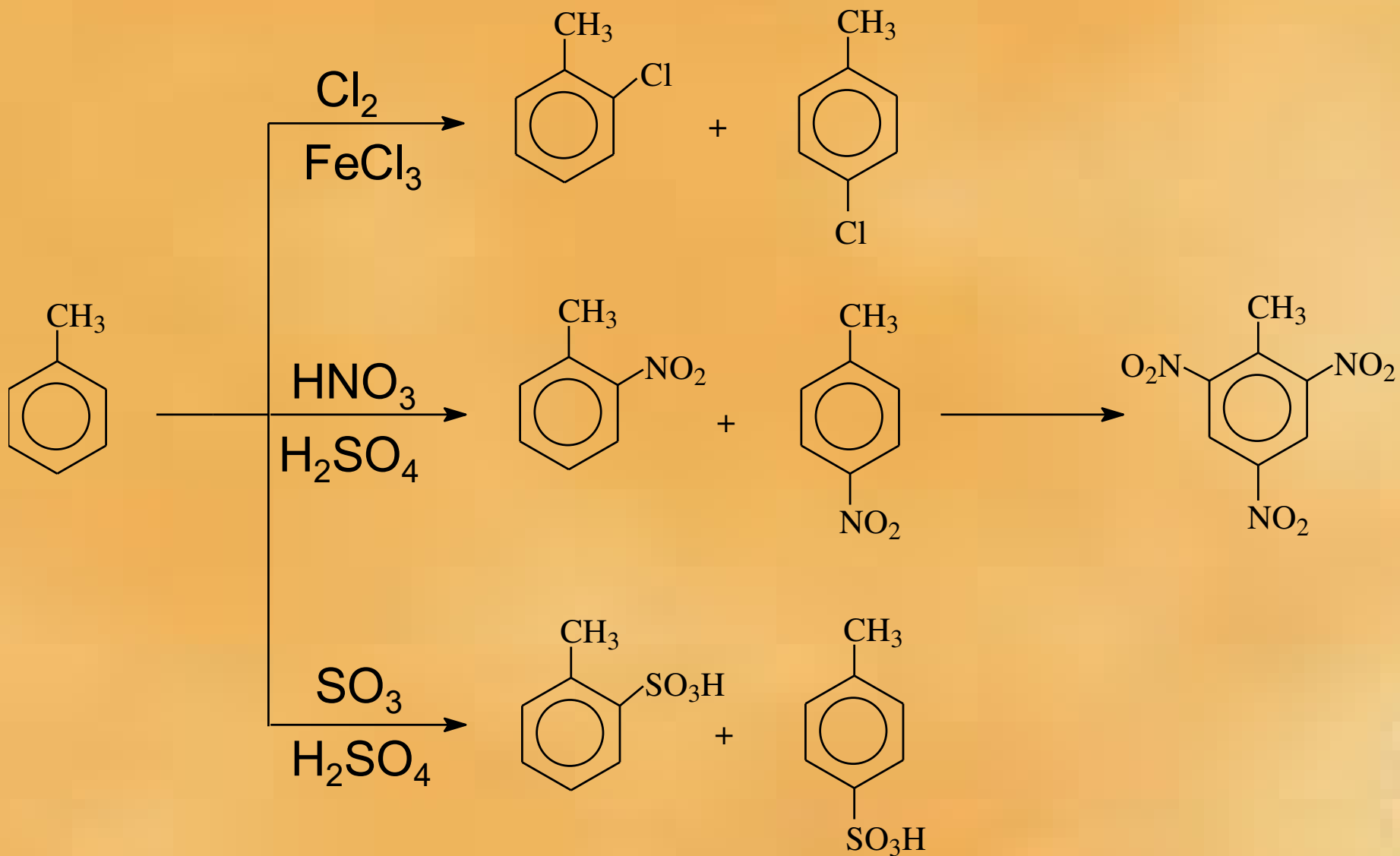


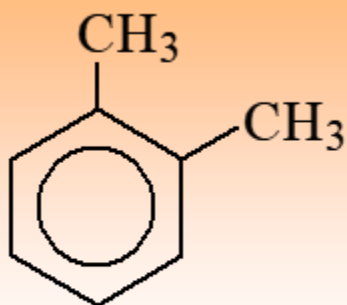
ALKILBENZENI

- Viši homolog – toluen (metilbenzen)
- Mnogo reaktivniji od benzena
- Hlorovanjem toluena u gasnoj fazi, na 400-600°C, ili u prisustvu svetlosti dobija se smeša polihlornih jedinjenja:

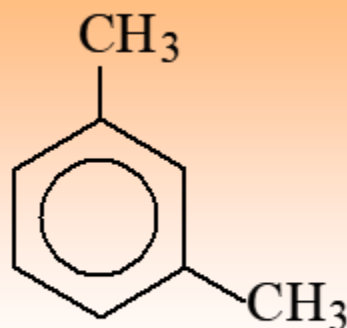


TOLUEN

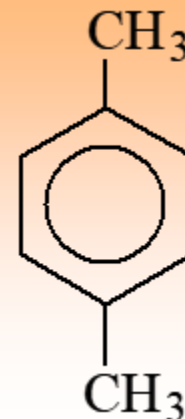




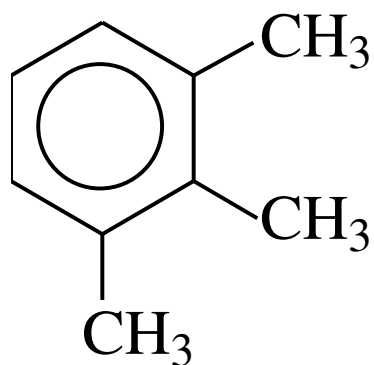
1,2-dimetilbenzen
(o-ksilen)



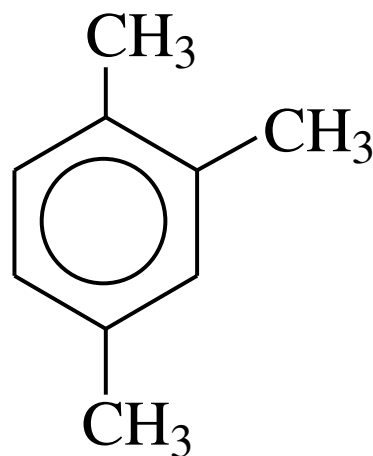
1,3-dimetilbenzen
(m-ksilen)



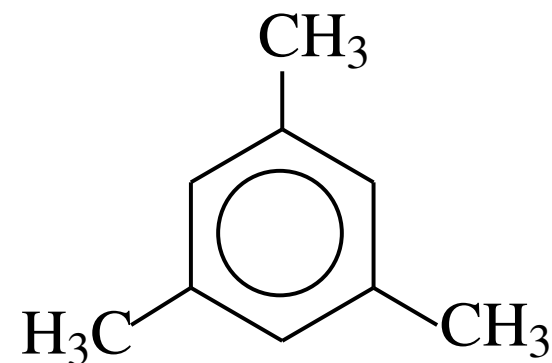
1,4-dimetilbenzen
(p-ksilen)



1,2,3-trimetilbenzen
(vicinalni)



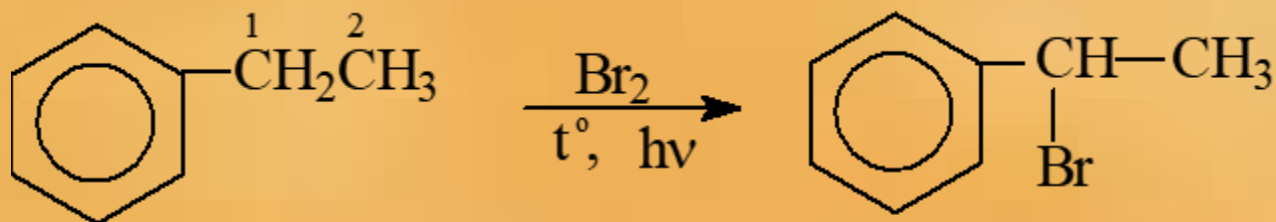
1,2,4-trimetilbenzen
(asimetrični)



1,3,5-trimetilbenzen
(simetrični)

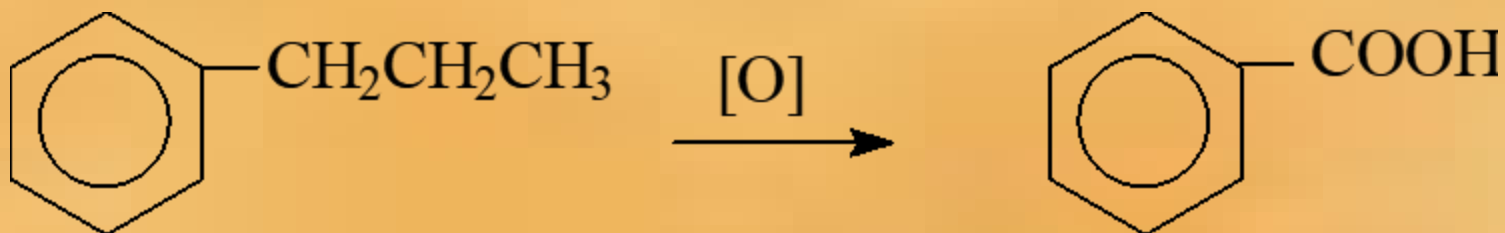
Reakcije bočnog niza alkilbenzena

- Pri halogenovanju etilbenzena supstitucija se uvek vrši u položaju 1:



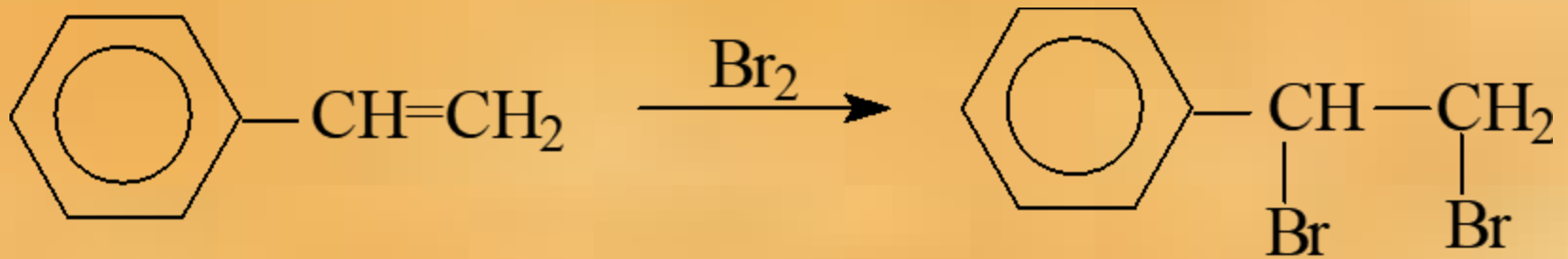
1-brom-1-feniletan

- Oksidacija bočnog niza - svaki bočni niz, bez obzira koliko sadrži ugljenikovih atoma, oksiduje se uvek u benzoevu kiselinu:



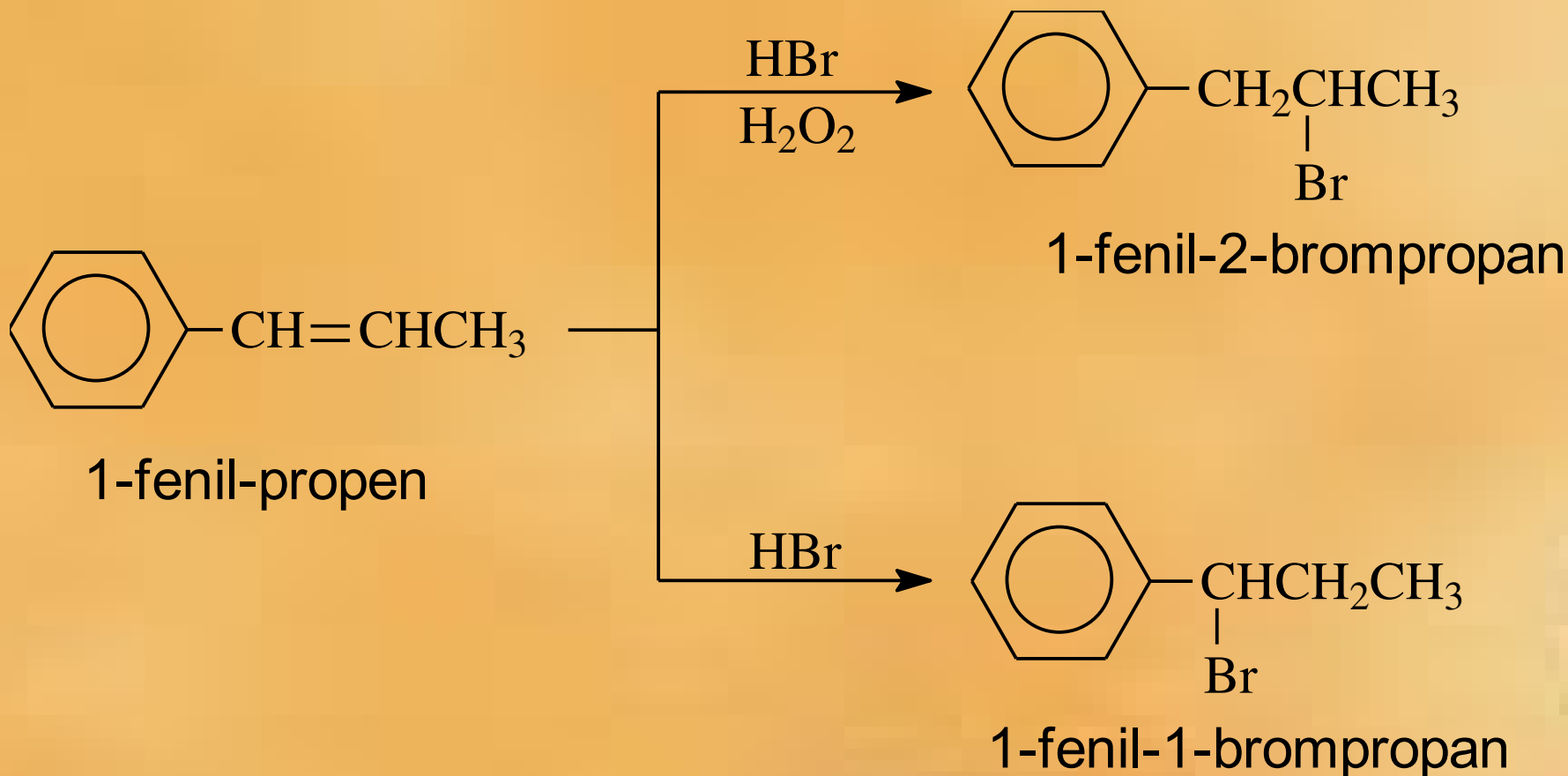
Reakcije bočnog niza alkilbenzena

- Adicija na dvogubu vezu bočnog niza - Kod konjugovanih alkenbenzena, aromatični prsten utiče na reaktivnost i orijentaciju adicije na dvogubu vezu bočnog niza
- Primer: adicija broma na stiren. Reakcija se vrši nekoliko puta brže nego kod etilena:



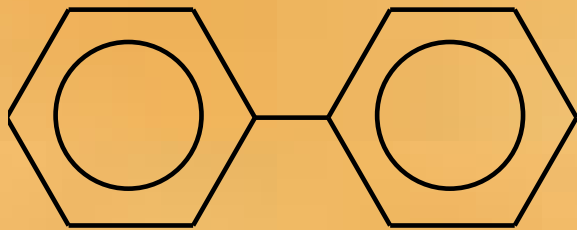
Reakcije bočnog niza alkilbenzena

- Adicija polarnim ili radikalskim mehanizmom - Adicija bromovodonika na 1-fenilpropen vrši se na dva načina, zavisno od toga da li je prisutan peroksid ili nije:

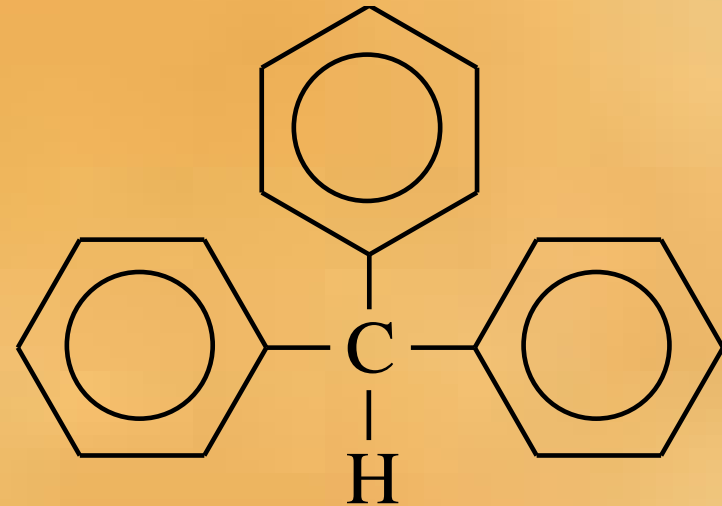


AROMATIČNI POLICIKLIČNI UGLJOVODONICI

- Sastoje se od dva ili više benzenovih prstenova.
 1. Benzenova jezgra su vezana neposredno.



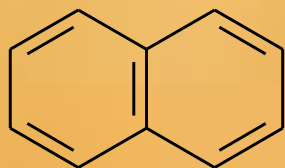
Difenil



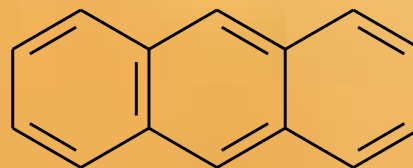
Trifenilmetan

AROMATIČNI POLIČIKLIČNI UGLJOVODONICI

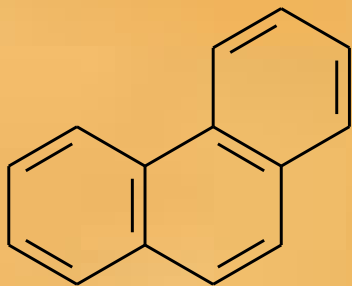
2. Kondenzovani – sadrže dva zajednička C-atoma -
poliaromatični ugljovodonici (PAH) – toksični, kancerogeni



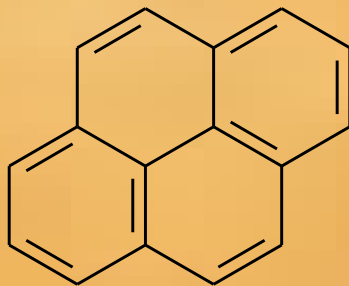
Naftalen



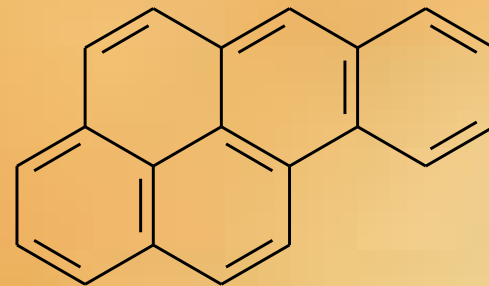
Antracen



Fenantren



Piren



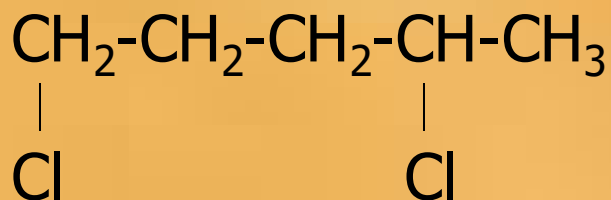
Benzpiren

**HALOGENI
DERIVATI
UGLJOVODONIKA**

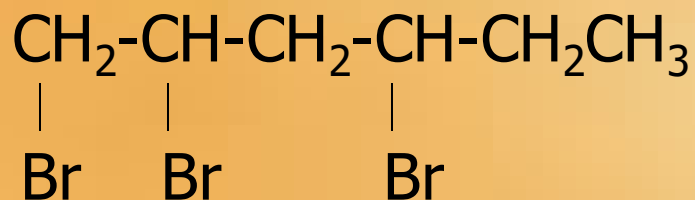
- Nastaju kada se u ugljovodoničnom nizu jedan ili više atoma vodonika zameni atomom halogena.
- Podela:
 1. Prema vrsti atoma halogena – bromo, hloro, jodo i fluoro derivate,
 2. Prema broju atoma halogena – mono-, di- i poli-halogen derivati
 3. Prema vrsti ugljenikovog atoma za koji su vezani – primarni (1^0), sekundarni (2^0) i tercijarni (3^0)
- Toksični, koriste se kao pesticidi.

NOMENKLATURA

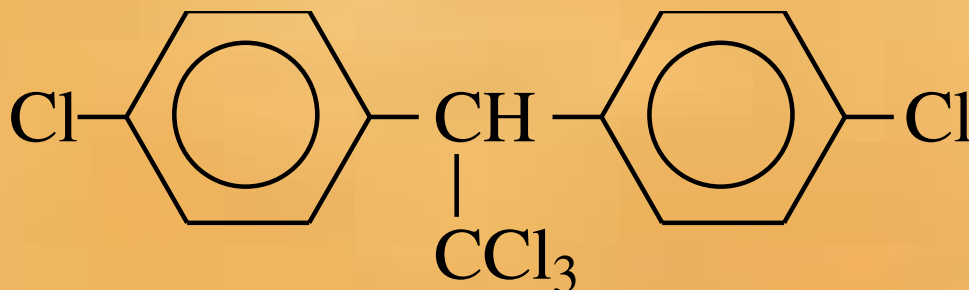
- IUPAC nomenklatura – prvo se navodi položaj, broj i vrsta atoma halogena, a zatim naziv ugljovodonika sa istim brojem C-atoma.



1,4-dihlorpentan



1,2,4-tribromheksan



p,p'-dihlodifeniltrihloretan (DDT)

NOMENKLATURA

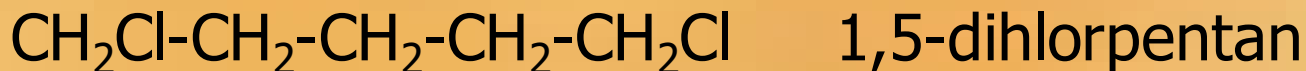
- Kada se dva atoma halogena nalaze na istom C-atomu – geminalni (gem).



- Kada se dva atoma halogena nalaze na susednim C-atomima – vicinalni (vic).

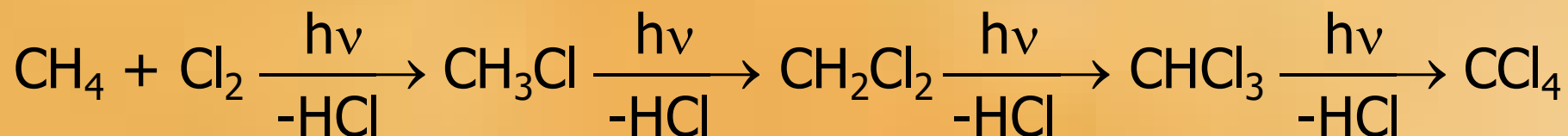


- Kada se dva atoma halogena nalaze na krajevima ugljovodoničnog niza – terminalni.

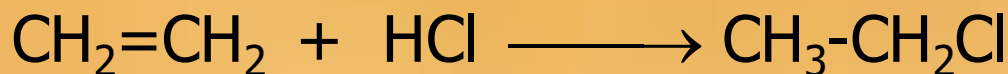


DOBIJANJE

- Dejstvom halogena na alkane



- Adicija halogenovodonika na alkene



- Dejstvom fosforhalogenida na alkohole



FIZIČKE OSOBINE

- Zavise od radikala i vrste i broja uvedenih atoma halogena
- Tečnosti ili čvrste supstance
- Gustina, t_t i t_k rastu sa porastom atomskog broja halogena i sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca, a opadaju sa porastom stepena račvanja.
- Ne mešaju se sa vodom
- Koriste se kao organski rastvarači

HEMIJSKE OSOBINE

- Veoma reaktivna jedinjenja
- U organskoj sintezi se koriste kao polazne supstance za sintezu mnogih drugih klasa jedinjenja.

PREDSTAVNICI

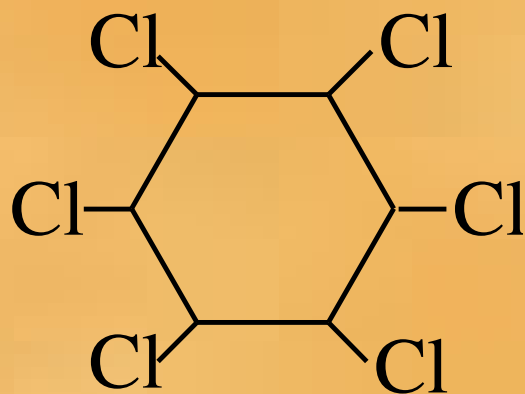
1. Etilhlorid ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) – lokalni anestetik
2. Trihlormetan ili hloroform (CHCl_3) – bezbojna tečnost, sladunjavog mirisa. Upotrebljava se kao rastvarač masti. Čuva se u tamnim bocama jer se na vazduhu, u prisustvu svetlosti, lako oksiduje dajući fozgen:



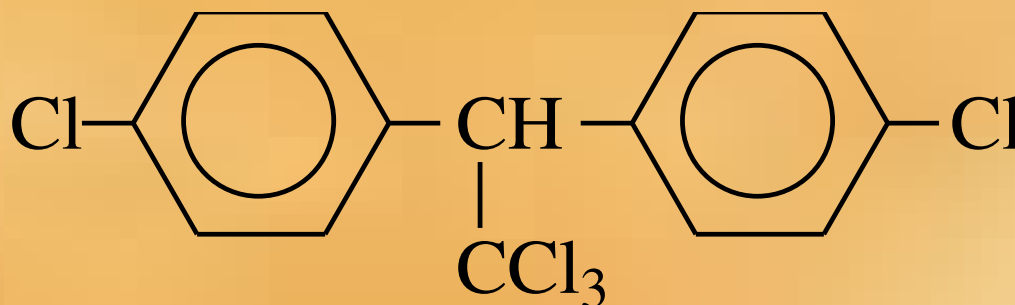
3. Trijodmetan ili jodoform (CHI_3) – prah, žute boje, karakterističnog mirisa. Služi za lečenje rana
4. Tetrahlormetan ili ugljentetrahlrorid (CCl_4) – lako pokretljiva tečnost, nije zapaljiv. Upotrebljava se kao rastvarač masti, a i kao lek protiv nekih vrsta parazita.

PREDSTAVNICI

5. Vinilhlorid ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) – za proizvodnju plastičnih masa.
6. Gama-heksahlorcikloheksan ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) – insekticid gameksan
7. p,p'-dihlordifeniltrihloretan ili DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) – beli prah. Koristio se kao pesticid zbog toga što ga mikroorganizmi ne mogu razložiti u netoksični metabolitni proizvod. Otrovan je za većinu živih organizama.



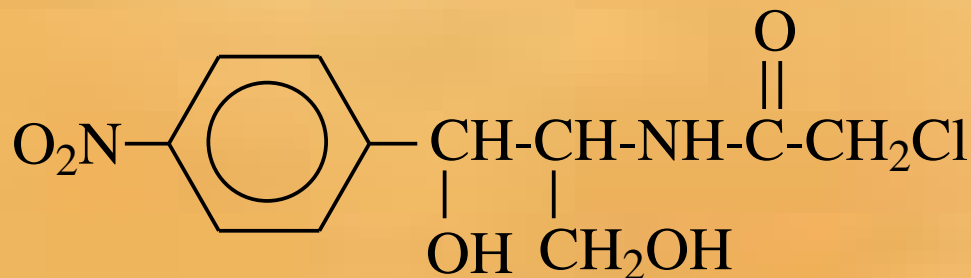
Gameksan



p,p'-dihlordifeniltrihloretan (DDT)

PREDSTAVNICI

8. Hloramfenikol – antibiotik. U poslednje vreme je utvrđeno da izaziva hemolizu zbog čega je njegova upotreba ograničena.
9. β -dihlordietiltioetar ili iperit ($\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) – bojni otrov, spada u grupu plikavaca.
10. Trihloretilamin ili N-iperit ($\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl})_3$) – deluje na ćelije koje se brzo razmnožavaju. U ovu vrstu ćelija spadaju ćelije raka, pa su vršeni pokušaji primene ovog jedinjenja za lečenje nekih vrsta karcinoma i leukemije.



Hloramfenikol