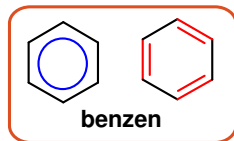


AROMATIČNI UGLJOVODONICI

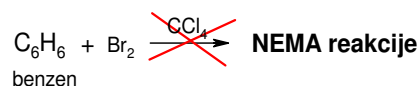
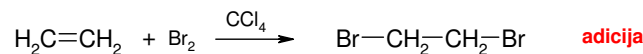
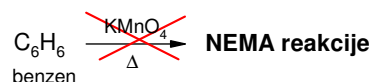
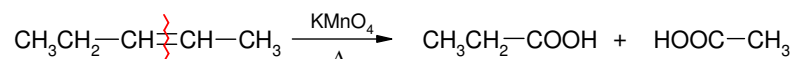
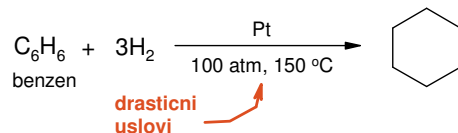
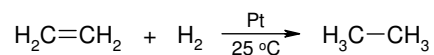
- Ciklična jedinjenja koja imaju različita svojstva od cikloalkana i alifatičnih jedinjenja.
- Naziv su dobili u XIX veku:
 - AROMATIČNA jedinjenja, jedinjenja karakterističnog (prijatanog) mirisa,
 - prvi put izolovana iz eteričnih ulja.
- U današnje vreme, naziv AROMATIČNA ima istorijski značaj:
 - reč AROMATIČAN označava određene hemijske osobine.

- **AROMATIČNA JEDINJENJA su benzen i jedinjenja po hemijskom ponašanju slična benzenu.**

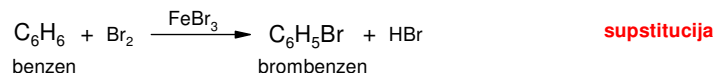


HEMIJSKE OSOBINE I STRUKTURA BENZENA

- Benzen (C_6H_6) – bezbojna tečnost, $T_{klj} = 80\text{ °C}$, $T_t = 5,5\text{ °C}$.
- C_6H_6 , 6 C- i 6 H-atoma – ponaša li se benzen kao nezasićeno jedinjenje?
- Ne, uz reakcione uslove u kojima ALKEN podleže brzom ADICIJI, benzen reaguje veoma sporo ili uopšte ne reaguje!
- Benzen je vrlo stabilno jedinjenje!



- U prisustvu Lewis-ove kiseline¹ ($FeBr_3$), kao katalizatora, benzen podleže reakciji **supstitucije** – H-atom biva zamenjen bromom:



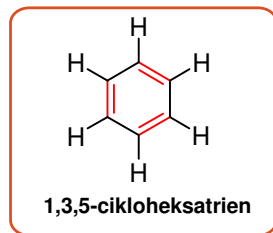
- Bromovanjem benzena nastaje samo jedan derivat – **svih 6 Ha-toma su međusobom ekvivalentni!!!**

¹ Prema teoriji **Lewis**-a:

- kiselina prima elektronski par,
- baza daje elektronski par.

☀ Kekulé-ova (Friedrich August Kekulé) struktura

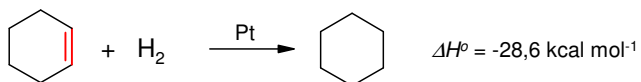
benzena – cikloheksatrien sa naizmeničnim C-C i C=C vezama (ekvivalentnost svih 6 H-atoma).



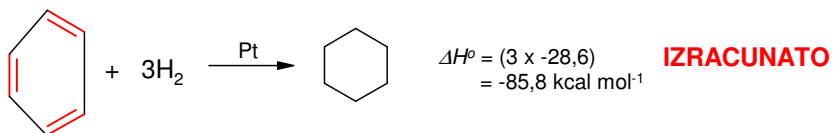
■ Kako objasniti veliku stabilnost benzena tj. činjenicu da NE podleže reakcijama adicije već supstitucije (proizvodi koji nastaju supstitucijom su, takođe, aromatični).

STABILNOST BENZENA

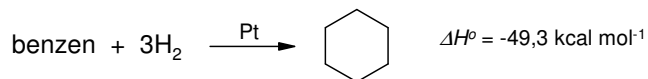
■ Toplota hidrogenizacije (ΔH°) cikloheksena:



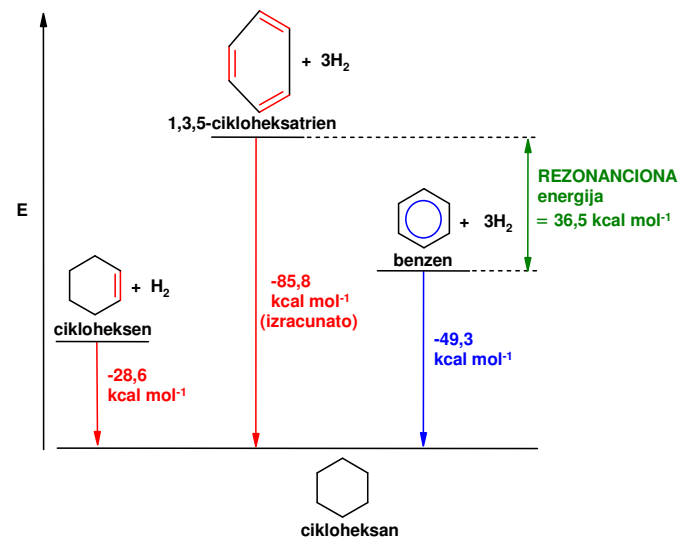
■ **Izračunata** vrednost ΔH° za 1,3,5-cikloheksatrien:



■ Eksperimentalno određena ΔH° vrednost za benzen:



■ Razlika u energiji = $-49,3 - (-85,8) = 36,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.



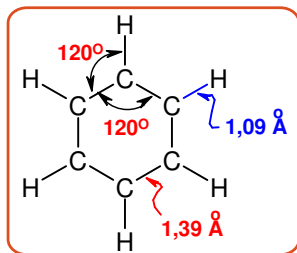
■ Benzen je mnogo stabilniji od cikličnog triena sa naizmeničnim C-C i C=C vezama:

• razlika u energiji se zove:

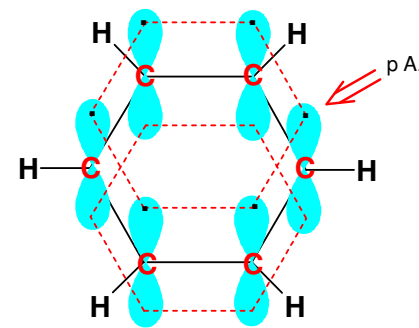
- ☀ **REZONANCIONA** energija ili
- ☀ **DELOKALIZACIONA** energija ili
- ☀ **AROMATIČNA** stabilizacija ili
- ☀ **AROMATIČNOST** benzena.

STRUKTURA BENZENA

- Svaki C atom je sp^2 hibridizovan i ima 2p AO.
- Osnovni kostur molekula:
- Tipovi veza:
 - C–H: σ -veza (sp^2 HO – s AO),
 - C–C veza: σ -veza (sp^2 HO – sp^2 HO).
- Sve C-C veze su iste dužine: 1,39 Å — između jednostruke (1,54 Å) i dvostruke (1,34 Å).
- Elektronska gustina svih C-C veza je ista.
- Valencioni uglovi C–C–C i C–C–H veza su 120°.
- Struktura je planarna, šestougona.
- 2p AO C-atoma (sa po 1 e^-), koje ne učestvuju u hibridizaciji, međusobno se preklapaju:
 - nastaje jedinstveni π -el. oblak, iznad i ispod ravni molekula.
- Realnu strukturu benzena prikazujemo uz pomoć teorije:
 - molekulskih orbitala i
 - rezonancije.

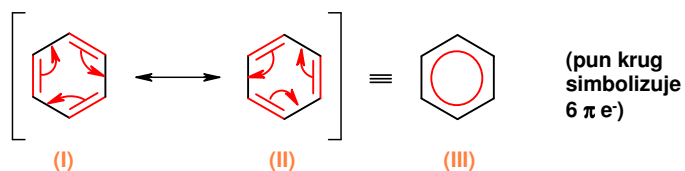


Teorija molekulskih orbitala (TMO)

- 
- Sve 2p AO su međusobno paralelne te se preklapaju – nastaje 6 novih π molekulskih orbitala:
 - 3 vezujuće i
 - 3 razvezujuće.
 - 6 πe^- je smešteno u 3 vezujuće π MO:
 - simetričan π -elektronski oblak,
 - 2 kontinuirana el. oblaka koji leže iznad i ispod ravni molekula.
 - π El. gustina je ravnomerno raspoređena na svih 6 C-atoma:
 - πe^- su **DELOKALIZOVANI**.
 - **Benzen je stabilizovan delokalizacijom.**

Teorija rezonancije

■ Benzen je **rezonancijski hibrid** dve ekvivalentne granične **rezonancione strukture (I i II)**:



■ Strukture **(I)** i **(II)** se razlikuju samo po raspodeli elektrona, imaju isti raspored atomskih jezgara.

■ Stvarni elektronski raspored u molekulu benzena (rezonancijski hibrid) ne odgovara ni jednoj od graničnih struktura – njihova je kombinacija.

■ Struktura **(III)** je alternativni prikaz rezonancijskog hibrida (pun krug simbolizuje $6 \pi e^-$).

■ Kad smo govorili o toploti hidrogenizacije (ΔH^0) benzena, rekli smo da je benzen mnogo stabilniji od cikličnog triena:

- razlika u energiji se zove:

- ✱ **REZONANCIJNA** energija ili
- ✱ **DELOKALIZACIONA** energija ili
- ✱ **AROMATIČNA** stabilizacija ili
- ✱ **AROMATIČNOST** benzena.

■ Simetrična struktura benzena posledica je uzajamnog dejstva σ i πe^- u molekulu – simetrični σ -skelet zajedno sa delokalizovanim π el. oblakom čini pravilan šestougao.

HÜCKEL-OVO PRAVILO AROMATIČNOSTI

■ Primenom teorije molekularskih orbitala, Hückel je utvrdio da aromatičnu strukturu naročite stabilnosti mogu imati samo oni **ciklični** sistemi koji imaju:

- 1 konjugivane "=" veze,
- 2 planarnu strukturu i
- 3 broj delokalizovanih $\pi e^- = 4n + 2$ (gde je n ceo broj; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

■ Planarni, ciklični molekuli sa $4n$ delokalizovanih πe^- su anti-aromatični.

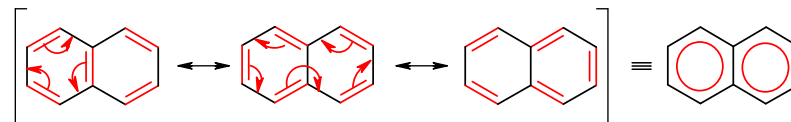
■ Benzen ($n = 1$):

- aromatičan sistem sa **6** delokalizovanih πe^-
 $[(4 \times 1) + 2 = 6]$.

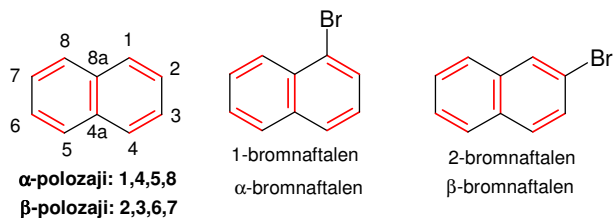
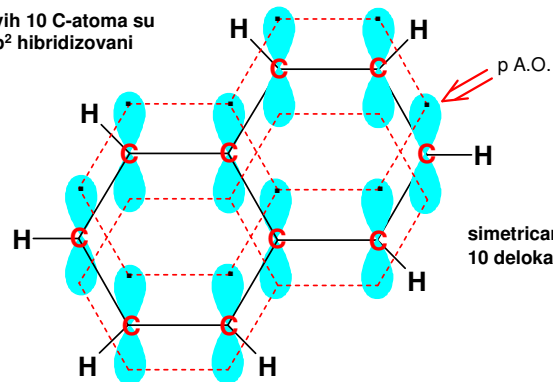
■ Naftalen ($n = 2$):

- aromatičan sistem sa **10** delokalizovanih πe^-
 $[(4 \times 2) + 2 = 10]$.

■ Rezonancijski hibrid 3 granične rezonancione strukture:



svih 10 C-atoma su sp^2 hibridizovani



■ Antracen ($n = 3$):

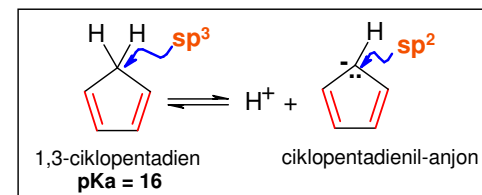
- aromatičan sistem sa **14** delokalizovanih πe^- [(4 x 3) + 2 = 14].



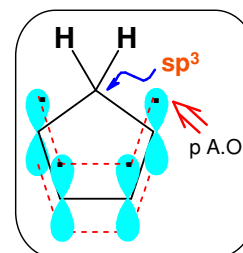
AROMATIČNI MOLEKULI SA ŠARŽOM

- Hückel-ovo pravilo odnosi se i na naelektrisane molekule, sve dok postoji **ciklična** delokalizacija!!!

CIKLOPENTADIENIL-ANJON



1,3-ciklopentadien:



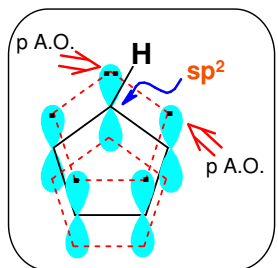
- **NIJE** planaran:

- 4 C-atoma su sp^2 hibridizovana
- 1 C-atom je sp^3 hibridizovan.

- **NIJE** aromatičan – 4 π -elektrona je delokalizovano na 4

C-atoma (cikličnu delokalizaciju sprečava sp^3 hibridizovani C-atom).

ciklopentadienil-anjon:



■ Planaran je:

- svih 5 C-atoma su sp^2 hibridizovani.

■ Aromatičan je:

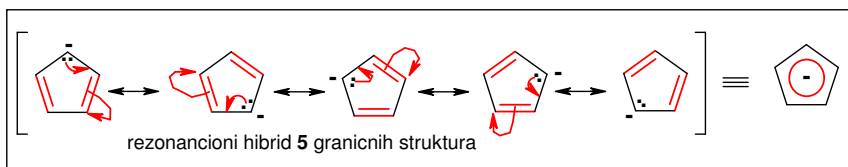
- preklapanjem svih 5 2p AO koje su "⊥" na ravan molekula (4 sa po $1 e^-$ + 1 sa $2 e^-$)

nastaje π -elektronski oblak koji sadrži 6 π -elektrona (aromatični sekstet).

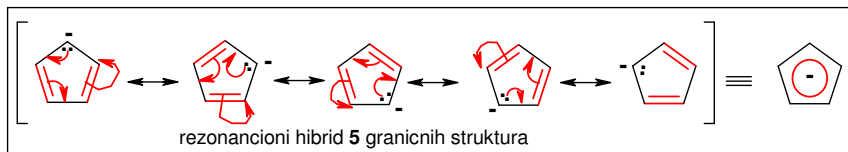
- Prema Hückel-u, broj delokalizovanih 6 π -elektrona odgovara formuli: $4 \times 1 + 2 = 6$.

- **Ciklopentadienil-anjon** sadrži 6 delokalizovanih π -elektrona:

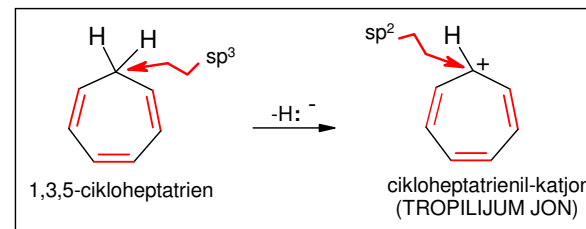
- "-" šarža je podjednako raspoređena na svih 5 C-atoma:



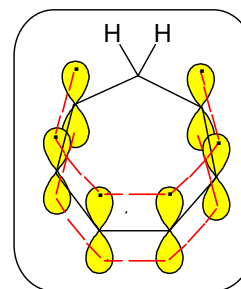
- Sve C–C veze su jednake dužine!



CIKLOHEPTATRIENIL-KATJON



1,3,5-cikloheptatrien:

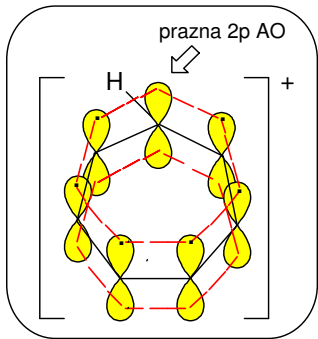


- **NIJE** planaran:

- 6 C-atoma su sp^2 hibridizovana
- 1 C-atom je sp^3 hibridizovan.

- **NIJE** aromatičan – 6 π -elektrona je delokalizovano na 6 C-atoma (cikličnu delokalizaciju sprečava sp^3 hibridizovani C-atom).

cikloheptatrienil-katjon:



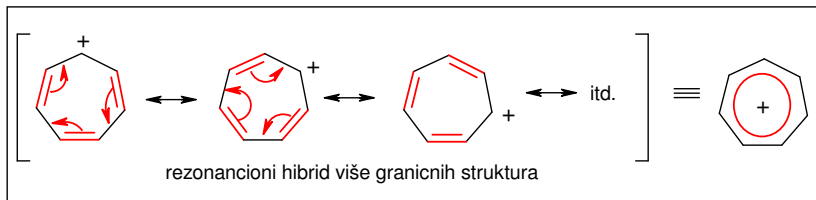
- **Planaran** je:
 - svih 7 C-atoma su sp^2 hibridizovani.
- **Aromatičan** je:
 - preklapanjem svih 7 2p AO koje su " \perp " na ravan molekula (6 sa po $1 e^- + 1$ prazna) nastaje π -elektronski oblak koji

sadrži 6 π -elektrona (aromatični sekstet).

- Prema Hückel-u, broj delokalizovanih 6 π -elektrona odgovara formuli: $4 \times 1 + 2 = 6$.

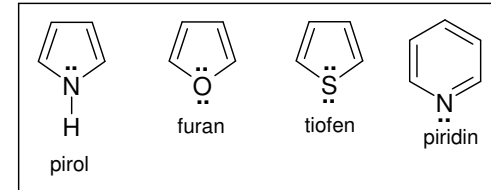
- **Cikloheptatrienil-katjon** sadrži 6 delokalizovanih π -elektrona:

- "+" šarža je podjednako raspoređena na svih 7 C-atoma:



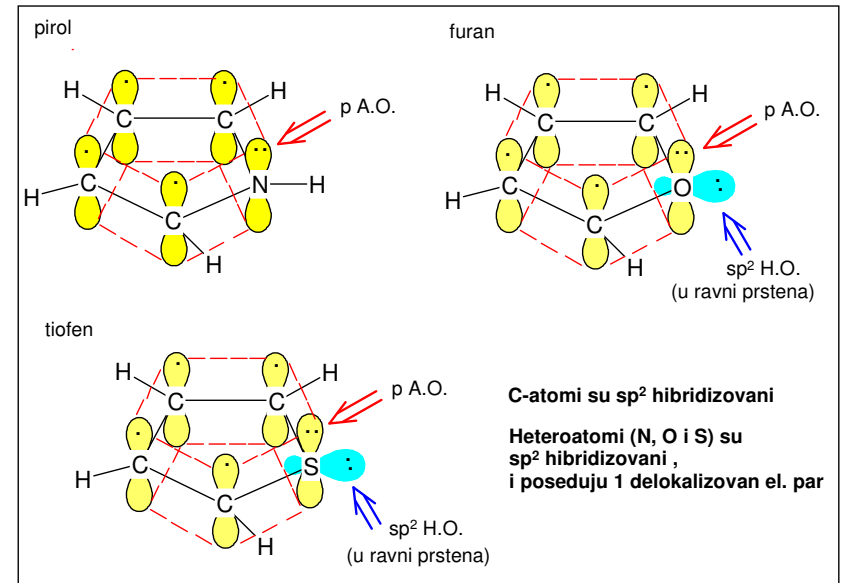
- Sve C–C veze su jednake dužine!

AROMATIČNA HETEROCIKLIČNA JEDINJENJA



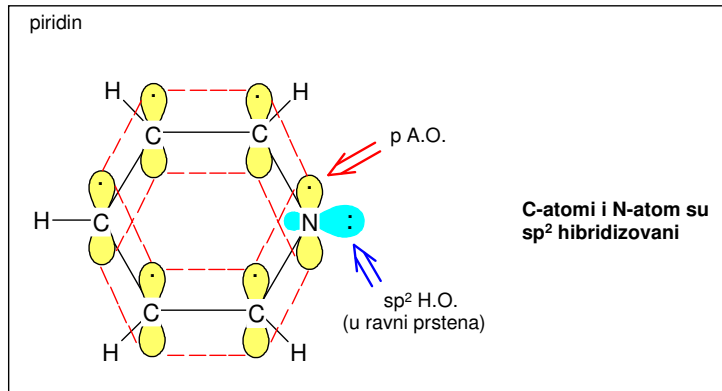
- Pirol, furan i tiofen imaju po 6 delokalizovanih π -elektrona (aromatični sekstet):

- preklapanjem svih 5 p AO (4 sa po $1 e^- + 1$ sa slob. el. parom) nastaje π -elektronski oblak.



■ Piridin ima **6** delokalizovanih π -elektrona (aromatični šestet):

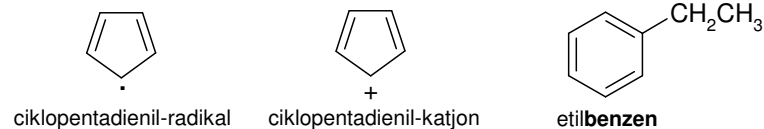
- preklapanjem svih 6 p AO (sa po 1 e) nastaje π -elektronski oblak.



■ Sva pomenuta heterociklična jedinjenja zadovoljavaju Hückel-ovo pravilo aromatičnosti:

- ciklični, planarni sistemi sa konjugovanim dvostrukim vezama, koji imaju **6** delokalizovanih π -elektrona ($4 \times 1 + 2 = 6$).

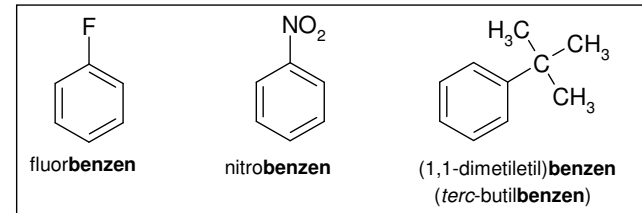
✱ Da li su aromatični?



NOMENKLATURA SUPSTITUISANIH BENZENA

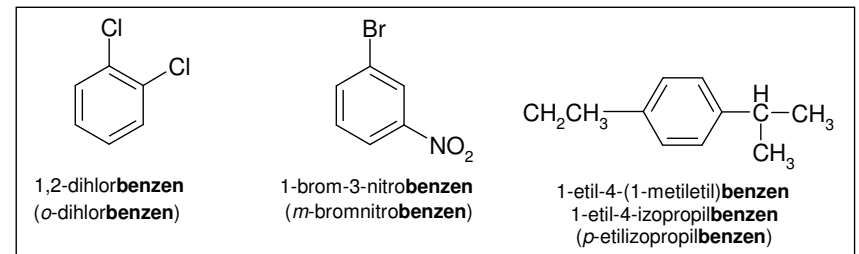
Monosupstituisani benzeni

■ Imenuju se navođenjem imena supstituenta pre reči benzen:



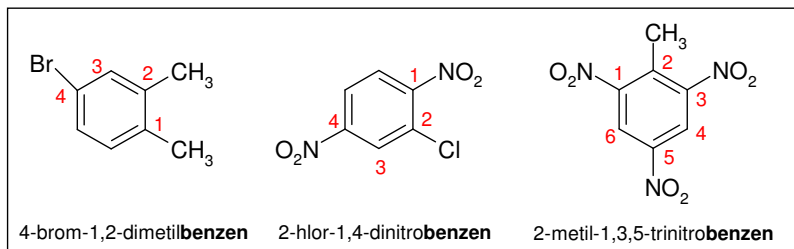
Disupstituisani benzeni

- Moguća su 3 različita rasporeda.
- Označavaju se prefiksima:
 - 1,2- (*orto*- ili *o*-); na susednim C-atomima,
 - 1,3- (*meta*- ili *m*-); razdvojeni 1 C-atomom,
 - 1,4- (*para*- ili *p*-); razdvojeni sa 2 C-atoma.
- Supstituenti se navode prema abecednom redu.

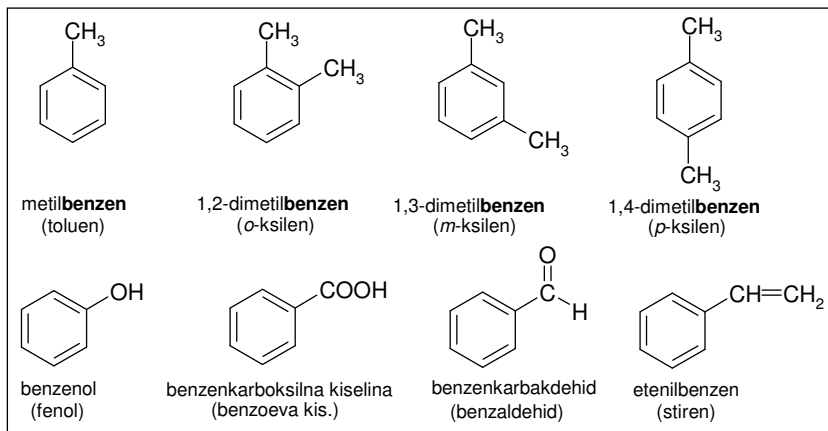


Tri- i više-supstituisani benzeni

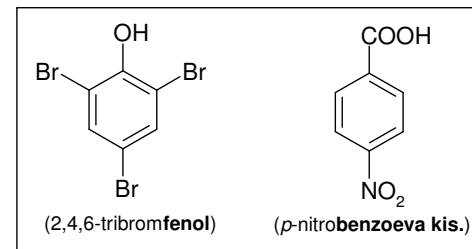
- Obeležiti supstituente brojevima tako da imaju najmanju vrednost (kao pri imenovanju cikloheksana).
- Supstituenti se navode po abecednom redu.



Neki važniji derivati benzena



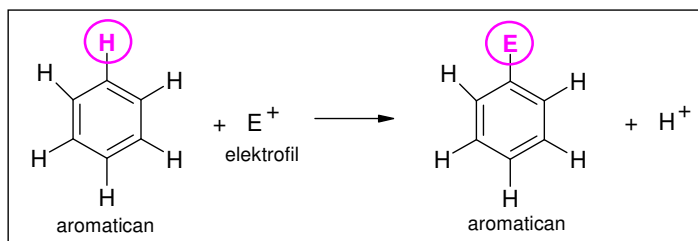
- Chemical Abstract sugeriše da se za fenol, benzaldehid i benzoevu kis. koriste njihova uobičajena imena!
- Supstituenti koji čine osnovu imena nalaze se na prvom C-atomu!



- Generičko ime supstituisanih benzena je AREN.
- Aren se kao supstituent navodi kao aril-grupa, Ar-.
- Supstituent:
 - C_6H_5- je fenil-grupa,
 - $C_6H_5CH_2-$ je fenilmetil-grupa (benzil-grupa).

Elektrofilna aromatična supstitucija (EAS)

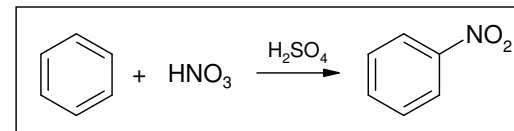
- Karakterističan tip reakcije benzena i njegovih derivata.
- Benzen podleže r-ji supstitucije u prisustvu **elektrofilne čestice** ("+" naelektrisana čestica kod koje postoji težnja za primanjem elektrona).
- π -Elektronski oblak predstavlja izvor elektrona za vezivanje sa elektrofilom – benzen posmatramo kao Lewis-ovu bazu.
- U r-ji **EAS**, dolazi do supstitucije H-atoma sa aromatičnog jezgra:



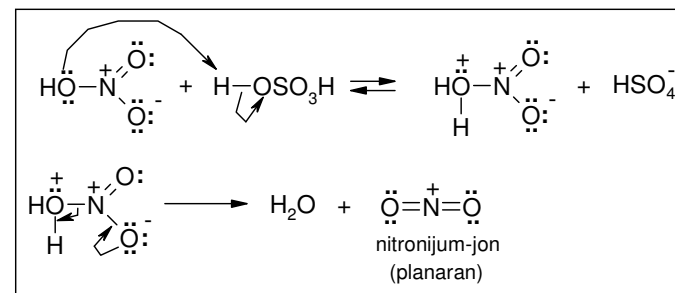
- Mehanizam se sastoji iz 2 faze:
 - faza 1: **elektrofilni napad** – elektrofil, E^+ , napada benzenovo jezgro i nastaje katjonski intermedijer (σ -kompleks),
 - faza 2: **gubitak protona** – katjonski intermedijer gubi proton, pri čemu se regeneriše aromatično jezgro.

Primer r-je elektrofilne aromatične supstitucije: NITROVANJE benzena

- Benzen se tretira sa konc. azotnom kis. u prisustvu sumporne kis. kao katalizatora:



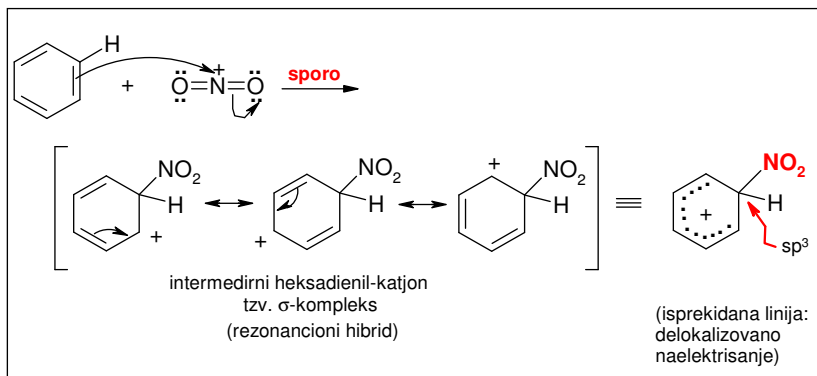
- Elektrofilna čestica, E^+ , je nitronijum-jon ($^+NO_2$).
- Nastajanje $^+NO_2$:



- Neophodno prisustvo H_2SO_4 , kao katalizatora!
- Uloga H_2SO_4 – povećava konc. $^+NO_2$.
- Nitrovanje benzena bez prisustva H_2SO_4 je veoma sporo zbog sporog autoprottonovanja HNO_3 (konc. $^+NO_2$ je veoma mala).

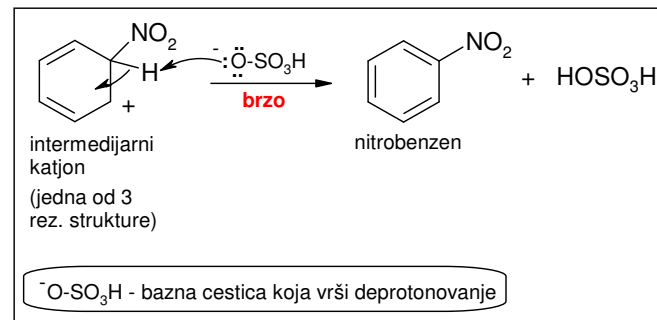
Mehanizam r-je nitrovanja benzena

faza 1: **elektrofilni napad**

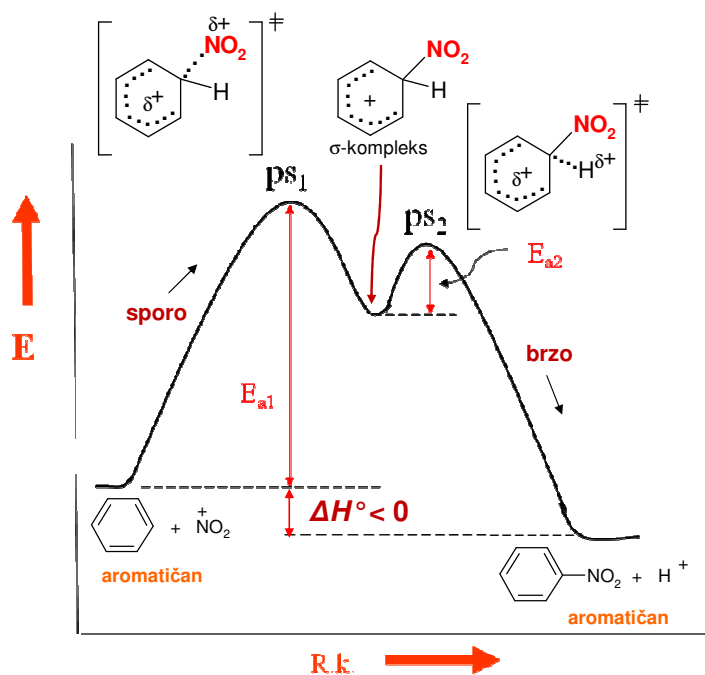


- $^+\text{NO}_2$ reaguje sa molekulom benzena – iz π -aromatičnog seksteta izvlači jedan el. par i tako se vezuje za C-atom prstena.
- Katjonski intermedijer:
 - preostala 4 π -elektrona raspoređena su na 5 C-atoma
 - ("+" šarža je raspoređena na 5 C-atoma – nije lokalizovana)
 - **NIJE** aromatičan!
- **Faza 1:**
 - **endotermna (TD nepovoljna),**
 - **spor stupanj, određuje brzinu r-je.**

faza 2: **gubitak protona**



- Intermedijarni katjon (nastao u fazi 1) otpušta proton (H^+).
- El. par kojim je H^+ bio vezan se vraća u jezgro – formira se aromatični sekstet, uz oslobađanje energije aromatizacije!
- Nastaje aromatični proizvod!
- **Faza 2:**
 - **egzotermna (TD povoljna),**
 - **brz stupanj.**
- ★ **Važno: ukupna reakcija supstitucije je EGZOTERMNA ($\Delta H^\circ < 0$).**

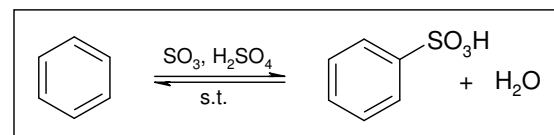
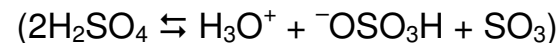


Slika 1. Dijagram potencijalnih energija kojim se opisuje tok r-je nitrovanja benzena.

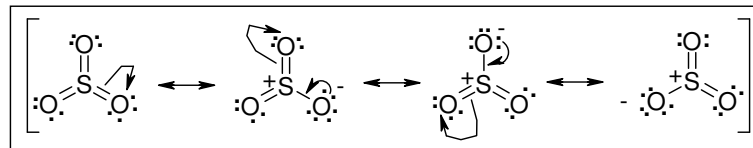
Primer r-je elektrofilne aromatične supstitucije: **SULFONOVANJE** benzena

■ Benzen reaguje:

- sa pušljivom H_2SO_4 (konc. H_2SO_4 sa 8% SO_3) ili
- sa konc. H_2SO_4

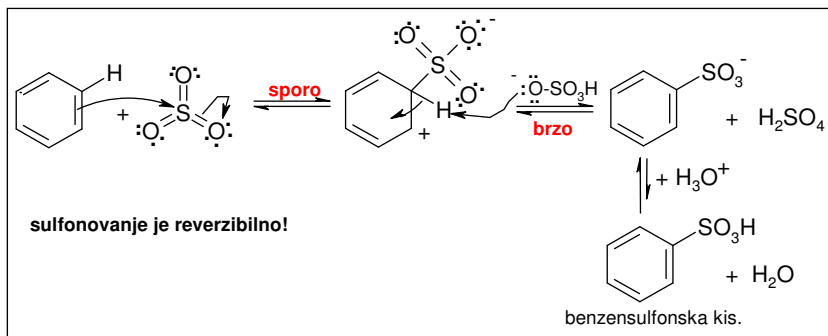


■ Elektrofil je sumpor trioksid, SO_3 :

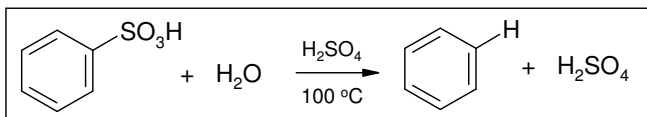


■ Sumpor iz SO_3 je dovoljno elektrofilan da direktno napadne benzen (jako elektron-privlačno dejstvo 3 elektronegativnija O-atoma).

■ U strukturi SO_3 sve su veze jednake dužine.



■ Zagrevanjem benzensulfonske kis. sa razblaženom H_2SO_4 , dolazi do DESULFONOVANJA:



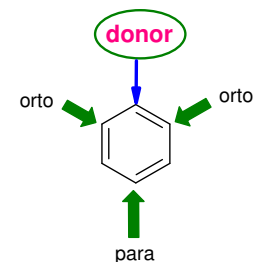
■ Reverzibilnost sulfonovanja ima primenu u sintetskoj hemiji – kontrola daljnjih supstitucija na prstenu!

ELEKTROFILNI napad na derivate benzena

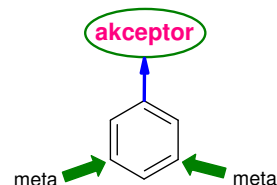
■ **Supstituent** prisutan na benzenovom jezgru utiče na reaktivnost i regioselektivnost (orijentaciju) elektrofilne aromatične supstitucije.

■ Supstituenti:

- **aktivirajući** (elektron-donori) – **povećavaju** reaktivnost benzenovog prstena, usmeravaju elektrofilni napad u **orto**- i **para**-položaje,



- **dezaktivirajući** (elektron-akceptori) – **smanjuju** reaktivnost benzenovog prstena, usmeravaju elektrofilni napad u **meta**-položaje.



■ **Aktivirajuće** grupe povećavaju elektronsku gustinu u aromatičnom prstenu.

■ **Dezaktivirajuće** grupe je smanjuju.

Tabela 1: **Direkcionni efekti** supstituenata u reakciji EAS

Aktivirajuće grupe: <i>o</i> - i <i>p</i> -dirigujuće	Dezaktivirajuće grupe: <i>m</i> -dirigujuće
Jako aktivirajuće	-NO ₂
-NH ₂ (-NHR, -NR ₂)	-N(CH ₃) ₃ ⁺
-OH	-C≡N
Umereno aktivirajuće	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$
-OR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ -\text{N}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ (acilamino)	-SO ₃ H (sulfo)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ (aciloksi)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ (formil)
Slabo aktivirajuće	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ (acil)
-C ₆ H ₅	Dezaktivirajuće grupe: <i>o</i> - i <i>p</i> -dirigujuće
-CH ₃ (-R)	-F, -Cl, -Br, -I

* Standard za poređenje je -H.

■ Elektronski uticaj bilo kog supstituenta određen je međusobnim dejstvom dvaju efekata:

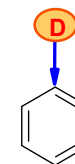
- **induktivnog** i
- **rezonancionog**.

Induktivni efekat

- Privlačenje ili otpuštanje elektrona kroz σ vezu.
- Kontrolisan relativnom elektronegativnošću atoma i time indukovanom polarizacijom veza.
- Opada sa rastojanjem – posle 3 veze praktično zanemarljiv.
- Može biti:
 - pozitivan – elektron-**donorski** efekat, **+I**
 - negativan – elektron-**akceptorski** efekat, **-I**.

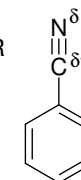
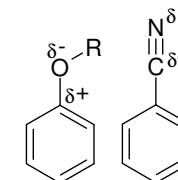
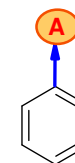
Induktivni donori (+I)

- -CH₃ i ostale alkil-grupe



Induktivni akceptori (-I)

- -CF₃
- -NH₂ (-NHR, -NR₂)
- -OR, -OH, -X (-F, -Cl, -Br, -I)
- -CHO, -COR, -COOH (-COOR),
-CN, -NO₂, -SO₃H, -N(CH₃)₃⁺



Rezonancijski efekat

■ Privlačenje ili otpuštanje elektrona kroz π vezu usled preklapanja p orbitala na supstituentu sa p orbitalama na aromatičnom prstenu.

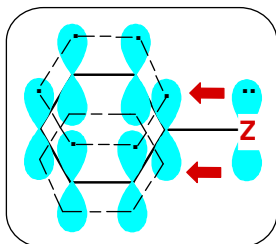
■ Može biti:

- pozitivan – elektron-donorski efekat, **+R**
- negativan – elektron-akceptorski efekat, **-R**.

Rezonancijski donori (+R)

- $-\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)
- $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{NHCOR}$
- $-\text{X}$ ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$)

■ Sadrže el. par koji može da bude delokalizovan u prstenu.



■ Istovremeno pokazuju

elektron-akceptorski induktivni efekat (**-I**).

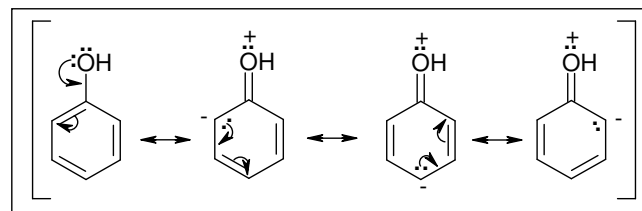
■ Koji efekat će prevladati zavisi od:

- elektronegativnosti heteroatoma,
- sposobnosti preklapanja p orbitala na supstituentu sa p orbitalama na aromatičnom prstenu.

■ **+R** preovlađuje kod:

- $-\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{NHCOR}$.

■ **+R** efekat hidroksilne grupe:



■ Kod halogena $-\text{X}$ ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$) odnos **-I** (jak) i **+R** (slabiji) efekta je takav da uslovljava njihove slabe elektron-akceptorske osobine.

Rezonancioni akceptori (-R)

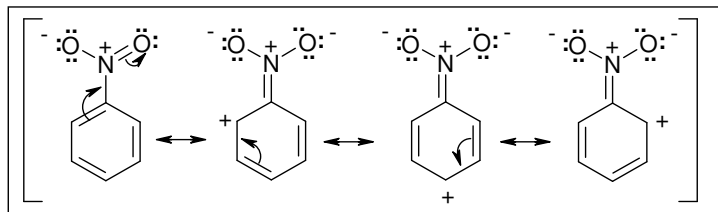
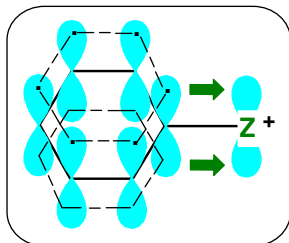
- -CHO, -COR, -COOH
(-COOR) -CN, -NO₂, -SO₃H.

■ Sadrže polarizovanu nezasićenu vezu, a vezani su za benzenov prsten svojim pozitivnim (δ^+) krajem.

■ Istovremeno pokazuju elektron-akceptorski induktivni efekat (-I).

■ **-R i -I efekat deluju u istom smeru!**

■ **-R efekat nitro grupe:**



Direkcioni efekti supstituenata u reakciji elektrofilne aromatične supstitucije

■ Aktivirajuća grupa:

- aktivira **sve** položaje u aromatičnom prstenu,
- diriguje u *orto*- i *para*-položaj – aktivira ih više nego *meta*-položaj.

■ Dezaktivirajuća grupa:

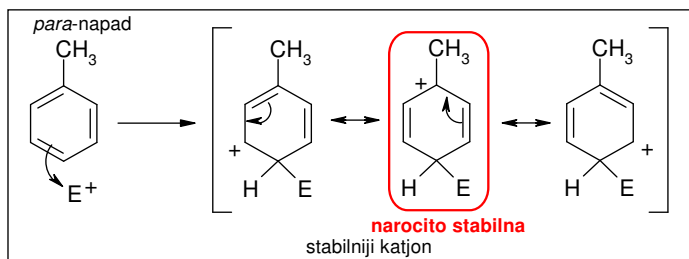
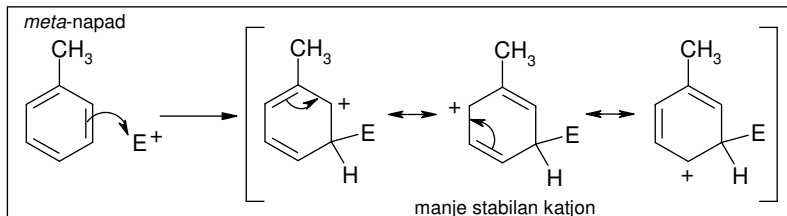
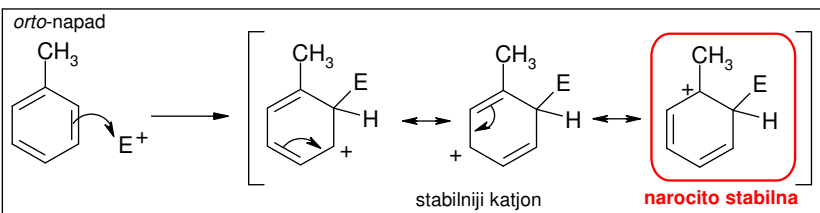
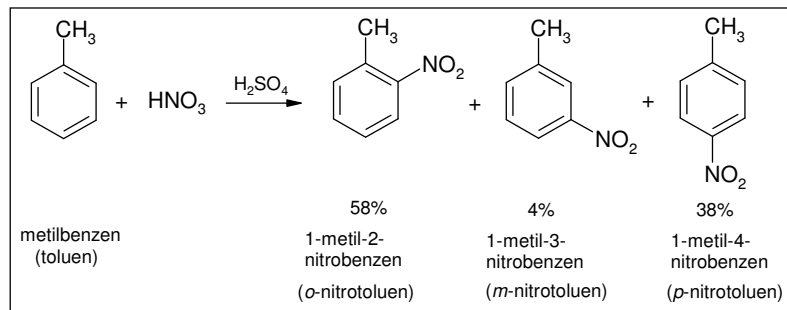
- dezaktivira **sve** položaje u aromatičnom prstenu,
- diriguje u *meta*-položaj – dezaktivira *orto*- i *para*-položaj više nego *meta*-položaj.

*** Uticaj svake grupe, bilo da je aktivirajuća ili dezaktivirajuća, snažniji je na *orto*- i *para*-položaj.**

Tabela 2: Relativne brzine nitrovanja (rbn)

Y	OH	CH ₃	H	Cl	NO ₂
rbn	1000	25	1	0,033	6x10 ⁻⁸

-CH₃-grupa (+I, aktivirajuća)



■ Katjonski intermedijer nastao pri *orto*- i *para*-napadu je stabilniji od onog pri *meta*-napadu:

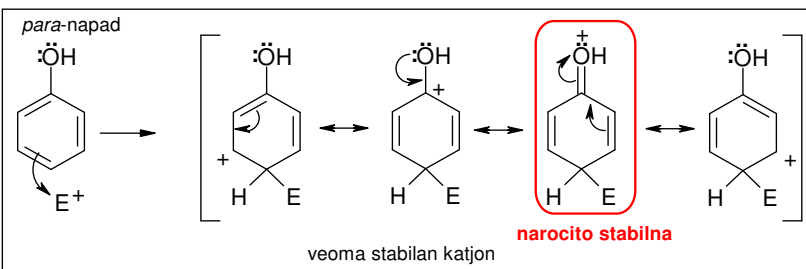
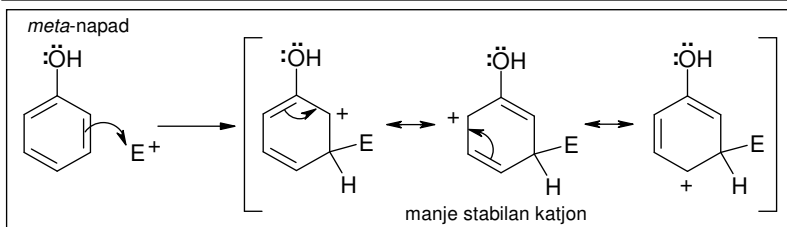
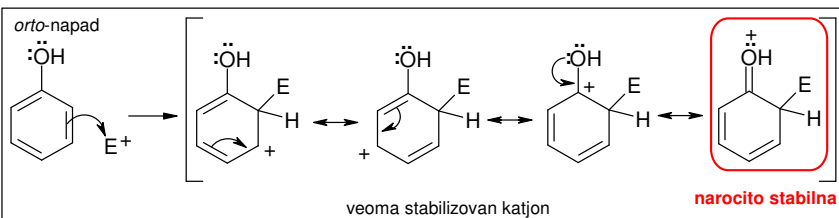
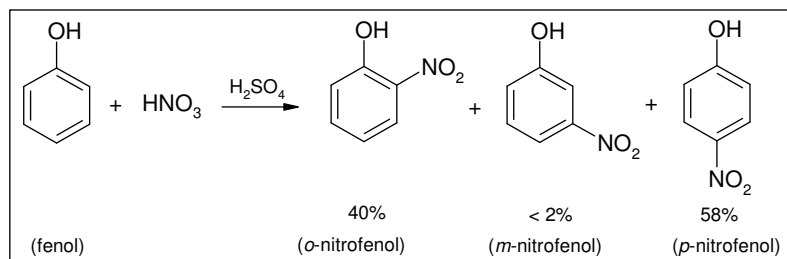
- *orto*- i *para*-napad daje intermedijarni katjon sa rezonancionom strukturom u kojoj se **"+" šarža nalazi na supstituisanom C-atomu**.

■ **-CH₃-grupa** otpušta elektrone prema svim mestima u prstenu – najjače prema C-atomu na kome se nalazi.

■ Stabilniji katjon nastaje relativno brzo, preko prelaznog stanja relativno niske energije.

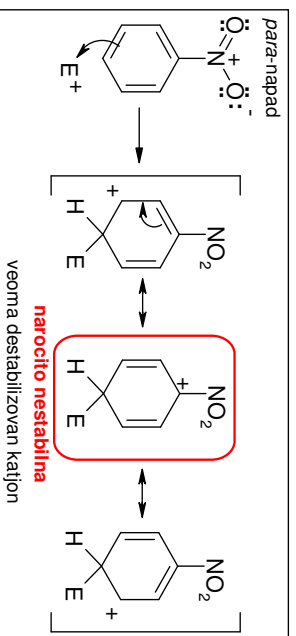
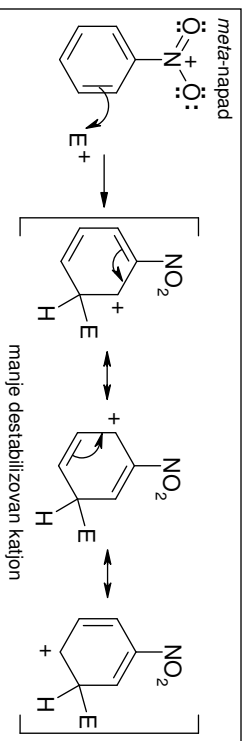
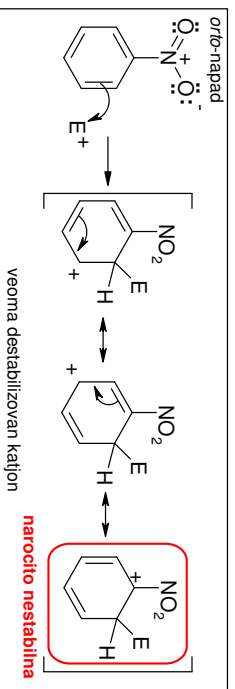
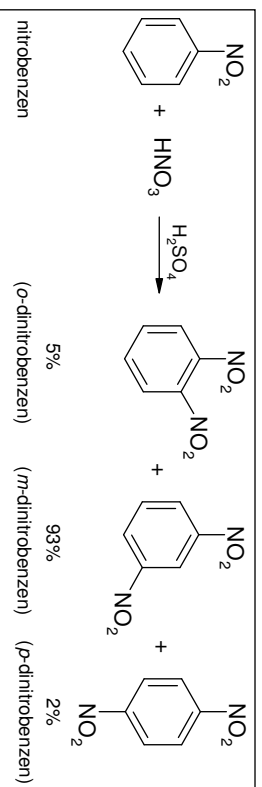
*** Kod toluena nastaje supstitucija u *orto*- i *para*-položaju brže nego u *meta*-položaju!**

-OH grupa (+R i -I, aktivirajuća)



- Katjonski intermedijer nastao pri *orto*- i *para*-napadu je stabilniji od onog pri *meta*-napadu:
 - *orto*- i *para*-napad daje intermedijarni katjon sa rezonancionom strukturom u kojoj **svaki atom ima oktet elektrona**.
- Stabilniji katjon nastaje relativno brzo, preko prelaznog stanja relativno niske energije.
- ✳ **Kod fenola nastaje supstitucija u *orto*- i *para*-položaju brže nego u *meta*-položaju!**

-NO₂ grupa (-R i -I, dezaktivirajuća)



- Katjonski intermedijer nastao pri *meta*-napadu je stabilniji od onog pri *orto*- i *para*-napadu:
 - *orto*- i *para*-napad daje intermedijarni katjon sa rezonancionom strukturom u kojoj se **"+" šarža nalazi na supstituisanom C-atomu**.
- **-NO₂ grupa** privlači elektrone sa svih položaja u prstenu – najjače sa C-atoma na kome se nalazi (taj već "+" C-atom je manje sklon da prihvati "+" šaržu).
- Manje destabilizovan katjon nastaje brže, preko prelaznog stanja niže energije.
- ✳ **Kod nitrobenzena nastaje supstitucija u meta-položaju brže nego u orto- i para-položaju!**

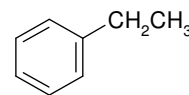
Tabela 3. **Direkcionni efekti supstituenata u reakciji EAS**

Supstituent	Reaktivnost	Orijentacija	Induktivni efekat	Rezonancijski efekat
-CH ₃	aktivirajuća	Orto, para	Slab; otpušta elektrone	Nema
-OH -NH ₂	aktivirajuća	Orto, para	Slab; privlači elektrone	Jak; otpušta elektrone
-F, -Cl, -Br, -I	dezaktivirajuća	Orto, para	Jak; privlači elektrone	Slab; otpušta elektrone
-N(CH ₃) ₃ ⁺	dezaktivirajuća	Meta	Jak; privlači elektrone	Nema
-NO ₂ -CN -CHO, -COR -COOH (-COOR)	dezaktivirajuća	Meta	Jak; privlači elektrone	Jak; privlači elektrone

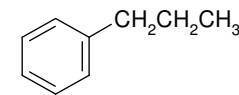
ALIFATIČNO-AROMATIČNI UGLJOVODONICI

■ Sastoje se iz **AROMATIČNOG** i **ALIFATIČNOG** dela:

1 ALKILBENZENI

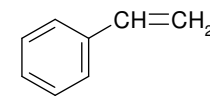
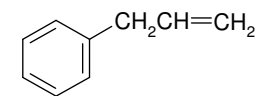


etilbenzen

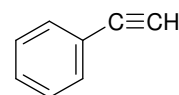


propilbenzen

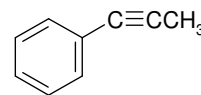
2 ALKENILBENZENI

etenilbenzen
(stiren)(2-propenil)benzen
(alilbenzen)

3 ALKINILBENZENI



etinilbenzen



(1-propinil)benzen

■ Na benzenovom jezgru može biti više od jedne alifatične jedinice.

■ **Alifatično-aromatični** ugljovodonici imaju dve vrste hemijskih osobina:

- **aromatični** deo – elektrofilna aromatična supstitucija,
- **alifatični** deo – supstitucija po tipu radikala.

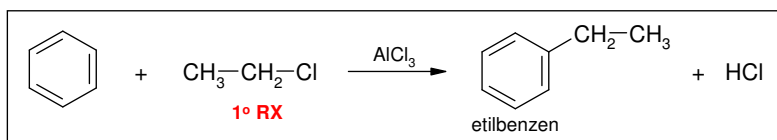
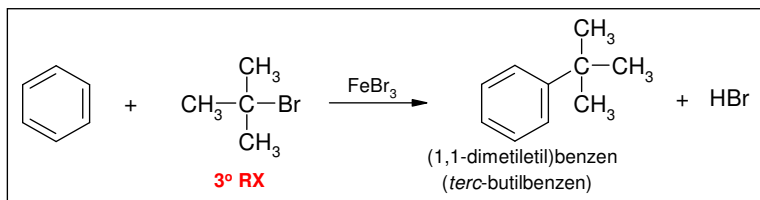
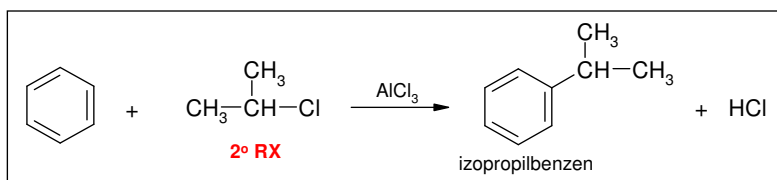
■ **Svaki deo molekula deluje na reaktivnost drugog dela i određuje orijentaciju napada reagensa.**

① ALKILBENZENI

■ Dobijaju se reakcijom **Friedel-Crafts-ovog alkilovanja** benzena (najbolja metoda za uvođenje alkil-grupe u prsten).

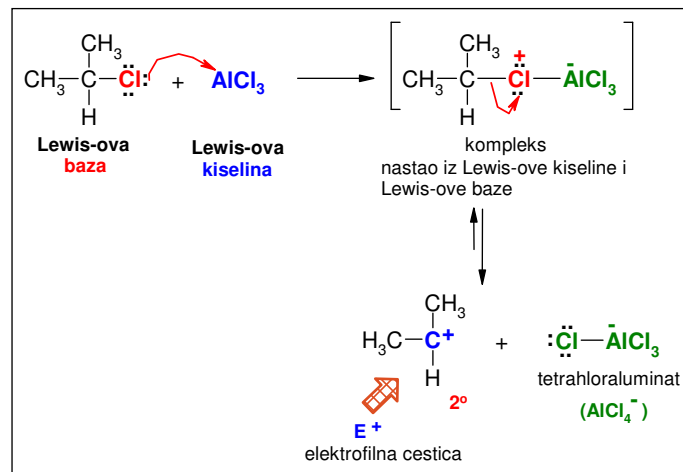
■ Reaguju benzen i halogenalkan uz obavezno prisustvo Lewis-ove kiseline, kao katalizatora.

■ Reakcija elektrofilne aromatične susptitucije.

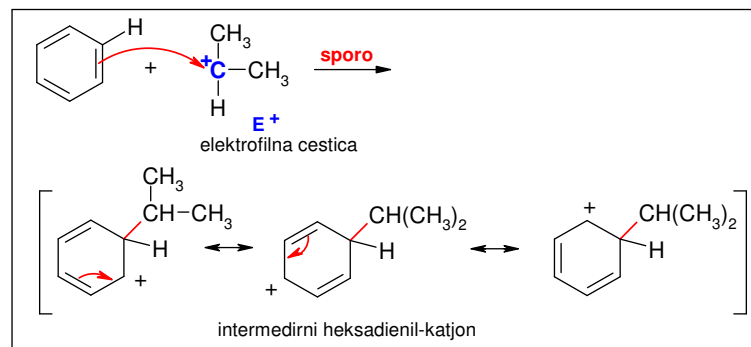


Mehanizam Friedel-Crafts-ovog alkilovanja pomoću izopropil-hlorida (2° RX)

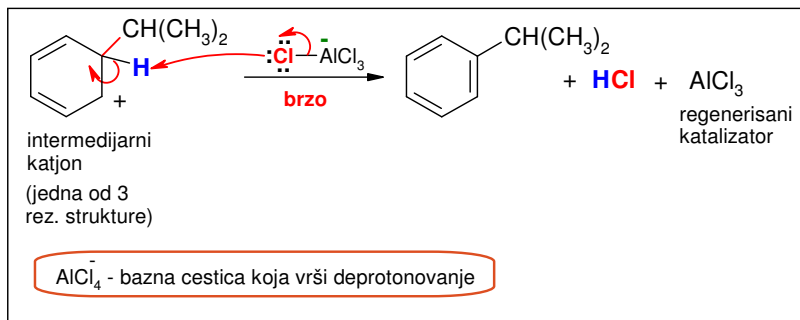
faza 1: aktiviranje halogenalkana (nastajanje karbokationa iz halogenalkana)



faza 2: elektrofilni napad



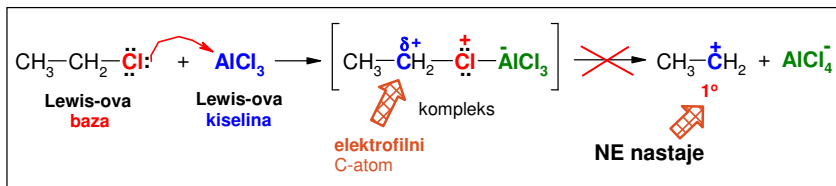
faza 3: gubitak protona



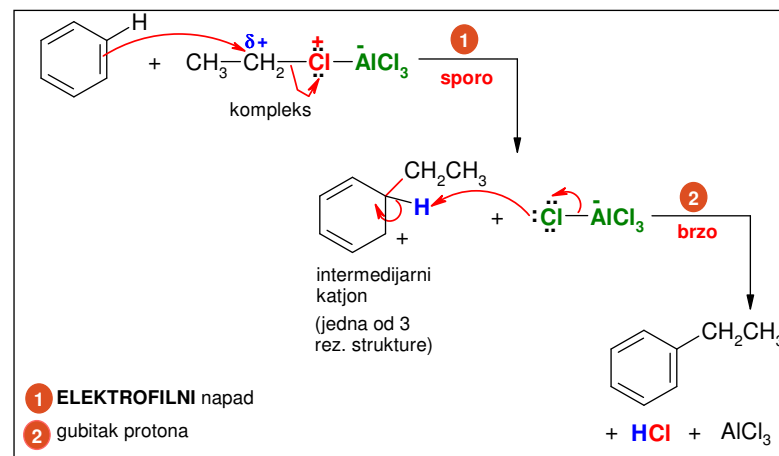
■ **Mehanizam je potpuno analogan u slučaju alkilovanja pomoću 3^o RX s tim što je E⁺ 3^o karbokatjon!!!**

■ Šta je E⁺ kada je alkilhalogenid 1^o?

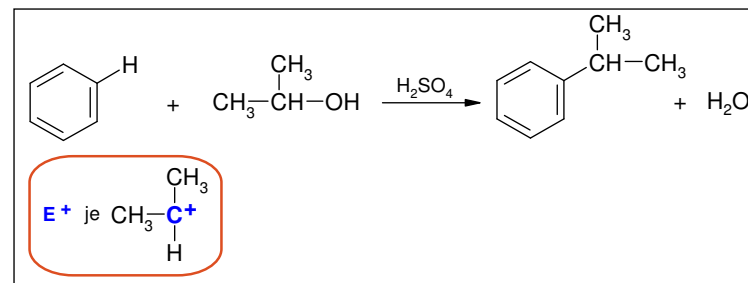
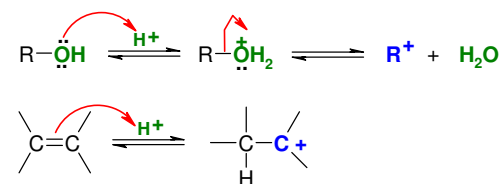
Primer: Friedel-Crafts-ovo alkilovanje pomoću hloretana

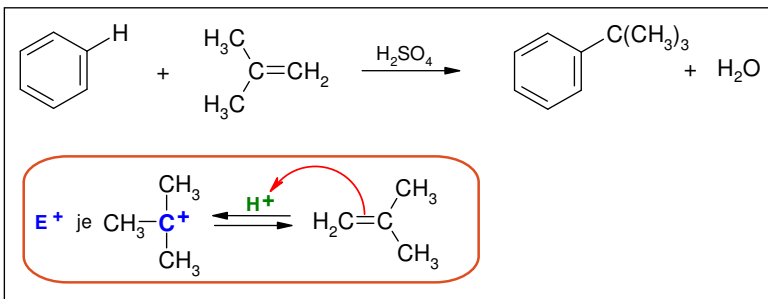


■ **Benzenov prsten napada kompleks nastao iz 1^o RX i Lewis-ove kiseline preko elektrofnog C-atoma (C^{δ+})!**



■ **Friedel-Crafts-ova alkilovanja se mogu vršiti pomoću alkohola i alkena – jedinjenja koja mogu biti izvor karbokatjona:**

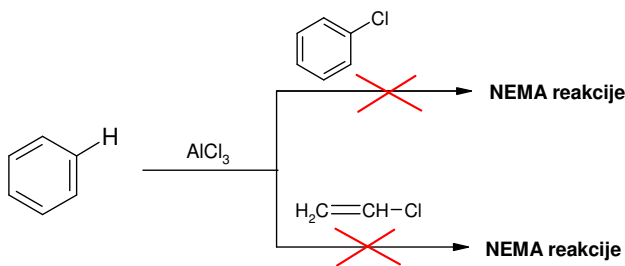




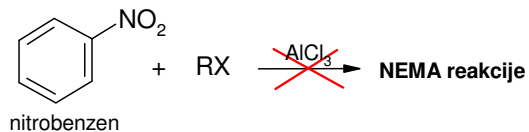
OGRANIČENJA Friedel–Crafts–ovog alkilovanja

1 Aril- i vinil-halogenidi ne reaguju

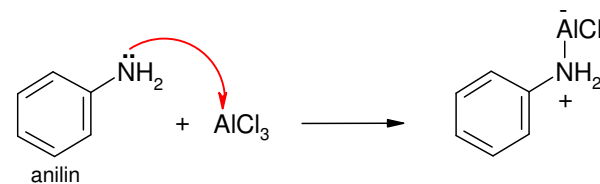
■ Veoma su slabo reaktivni zbog **jake** veze sp^2 hibridizovanog C-atoma i atoma halogena (po jačini između $\text{C}=\text{X}$ i $\text{C}-\text{X}$ veze).



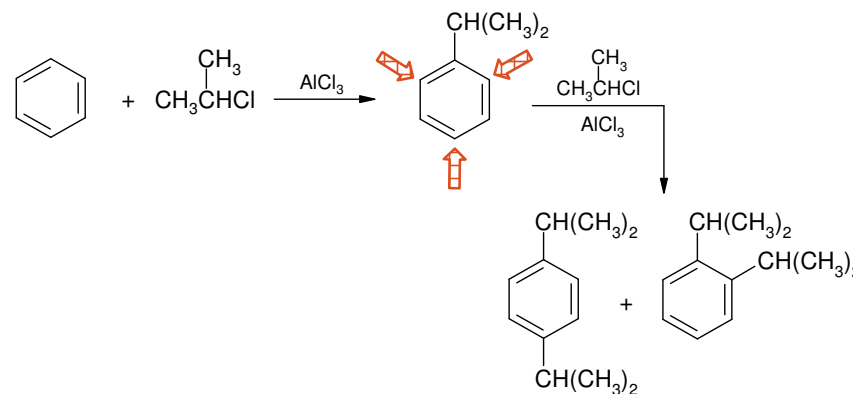
2 Reakcija NIJE moguća na aromatičnom prstenu koji je više dezaktiviran nego u slučaju aril-halogenida (kada se na prstenu nalazi dezaktivirajuća (m -dirigujuća) grupa)



3 NEMA reakcije kada se na prstenu nalazi amino- ili supstituisana amino grupa ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ili $-\text{NR}_2$; grade kompleks sa katalizatorom)

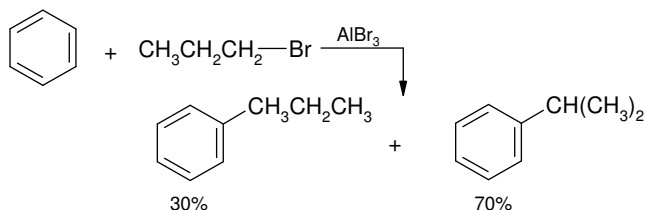


4 POLIALKILOVANJE – može doći do višestrukog alkilovanja zato što je uvedena alkil-grupa aktivirajuća (o - i p -dirigujuća)

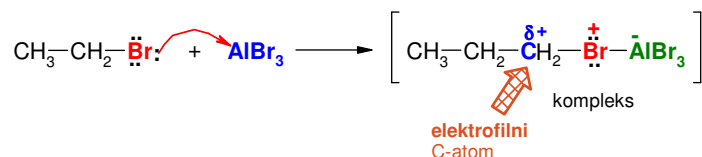


⦿ SKELETNO PREMEŠTANJE 1,2-pomakom hidrida (:H^-) ili alkil grupe (:R^-) u strukturi halogenalkana, pod uticajem Lewis-ove kiseline

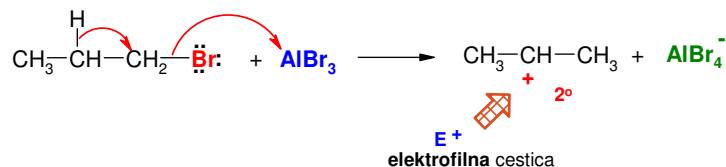
■ Tako nastaje stabilnija elektrofilna čestica, **KARBOKATJON**, koja napada benzenov prsten!



■ Propilbenzen nastaje elektrofilnim napadom kompleksa:

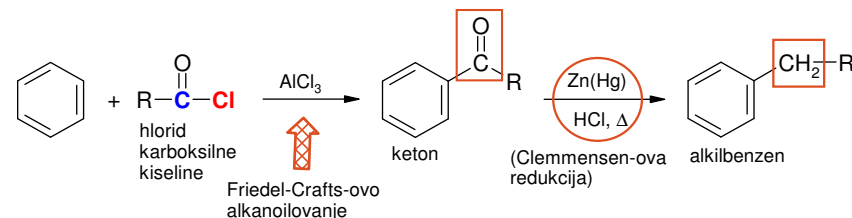


■ Kako objasniti nastajanje izopropilbenzena?



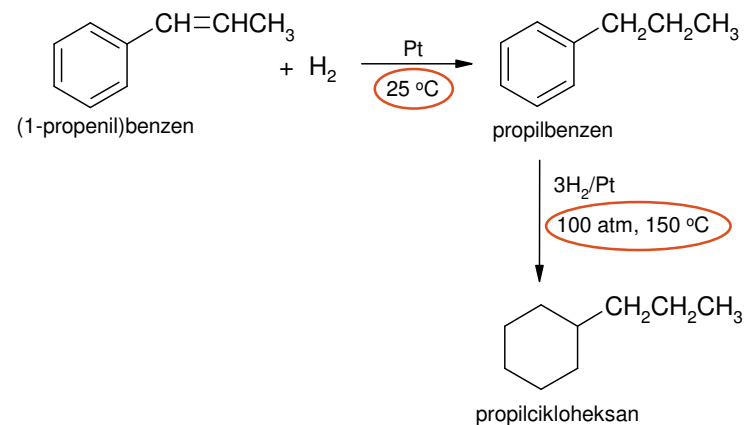
■ Polazni bromopropan podleže 1,2-hidridnom premeštanju u prisustvu Lewis-ove kiseline – nastaje stabilnija elektrofilna čestica.

■ Kada želimo sintetizovati alkilbenzen sa ravnim bočnim nizom, koristimo reakciju **Friedel-Crafts-ovog** alkanoilovanja, nakon čega sledi redukcija.



HEMIJSKE OSOBINE ALKILBENZENA

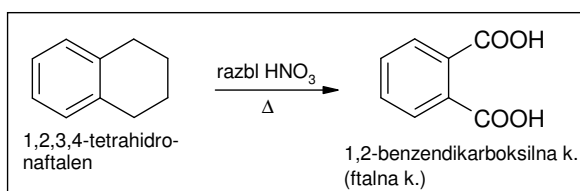
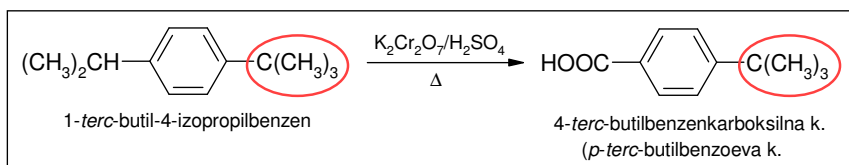
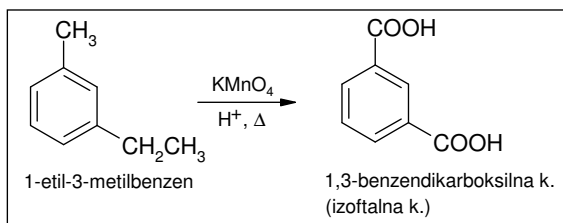
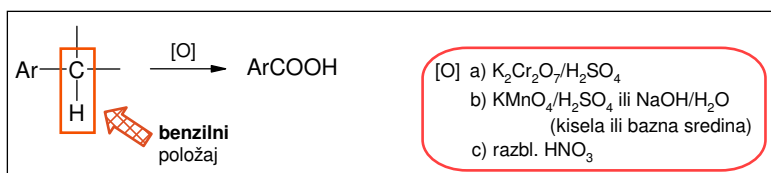
⦿ KATALITIČKO HIDROGENOVANJE



2 OKSIDACIJA bočnog niza

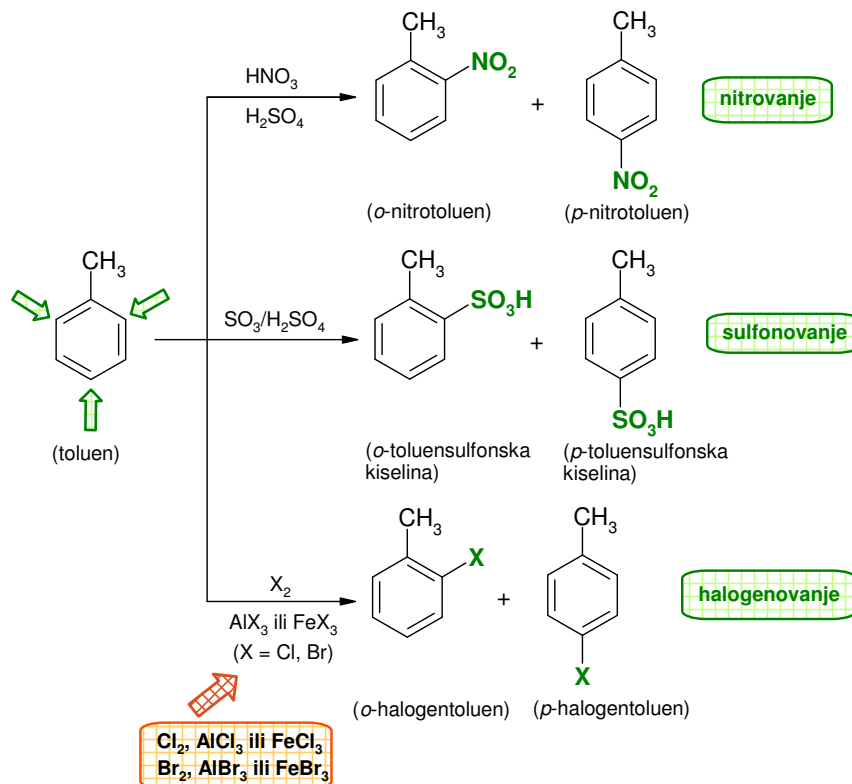
■ Energična oksidacija – alifatični bočni niz alkilbenzena je osetljiv na oksidaciju bez obzira na veličinu.

■ Ovi procesi se raskidaju veze u **benzilnom** položaju:



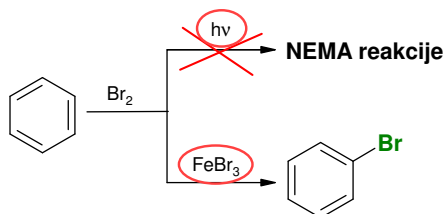
3 SUPSTITUCIJA u prstenu

■ Alkil-grupa diriguje **ELEKTROFILNU** aromatičnu supstituciju u *o*- i *p*-položaju, slabo aktivira prsten.

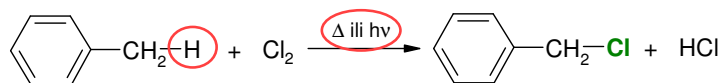


⊕ SUPSTITUCIJA u bočnom nizu

■ Znamo da:

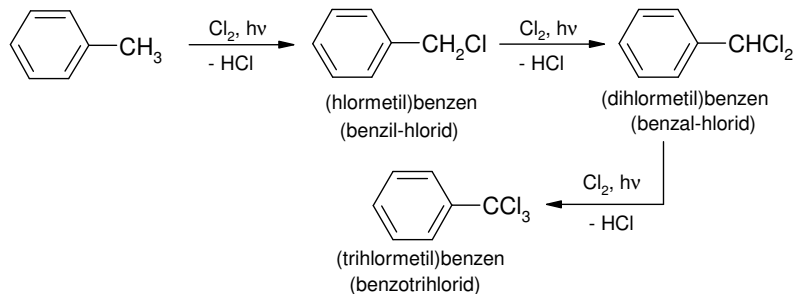


■ Međutim, kada se na metilbenzen (toluen) deluje hlorom ili bromom uz zagrevanje ili osvetljavanje ultraljubičastim svetlom, dolazi do supstitucije H-atoma metil-grupe.



■ Svaki H-atom koji je vezan za Csp^3 koji je vezan za benzenov prsten je tzv. **BENZILNI H-atom**.

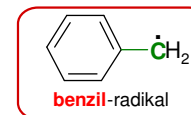
■ Višak halogena vodi višestrukoj supstituciji:



■ Supstitucija benzilnih H-atoma je olakšana!

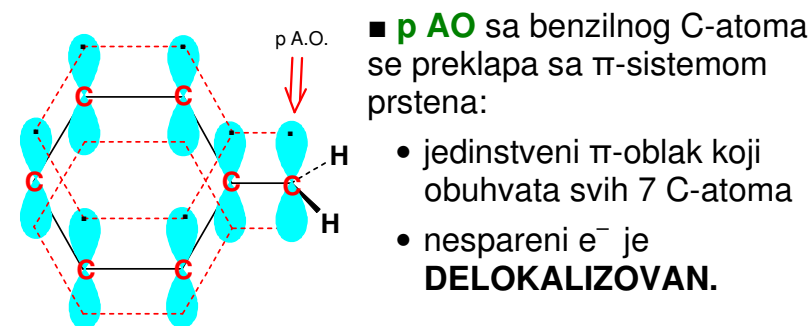
■ Supstitucija po tipu RADIKALA.

■ Intermedijer u reakciji je veoma stabilni **BENZIL** radikal.



STABILNOST BENZIL RADIKALA

Teorija molekularskih orbitala (TMO)

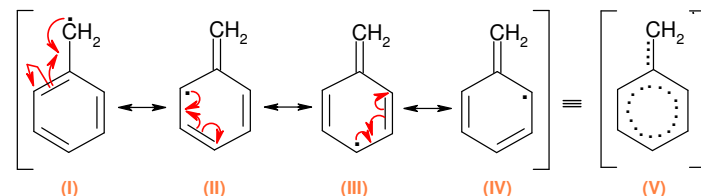


■ **p AO** sa benzilnog C-atoma se preklapa sa π -sistemom prstena:

- jedinstveni π -oblak koji obuhvata svih 7 C-atoma
- nespareni e^- je **DELOKALIZOVAN**.

Teorija rezonancije

■ **BENZIL**-radikal je **rezonancijski hibrid** 4 granične rezonancione strukture (I–IV):



■ Struktura (V) – alternativni prikaz rez. hibrida.

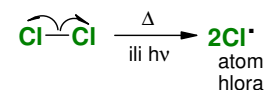
■ Benzenov π -sistem benzil-radikala stupa u rezonanciju sa susednim radikalskim centrom:

- **DELOKALIZACIJA** nesparenog e^- .

- Stabilnost slobodnih radikala opada u nizu:
benzil, alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil
- Lakoća stvaranja slobodnih radikala opada u nizu:
benzil, alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil
- Lakoća apstrakcije H-atoma opada u nizu:
benzil, alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil
- Slobodni radikal sadrži manje energije, stabilniji je, što je energija potrebna za njegovo nastajanje (energija aktivacije, E_a) manja!!!
- Stabilniji slobodni radikal lakše i brže nastaje.

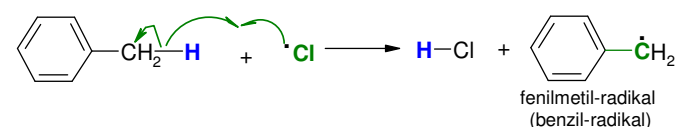
Mehanizam **BENZILNOG** halogenivanja na primeru hlorovanja toluena

Inicijacija

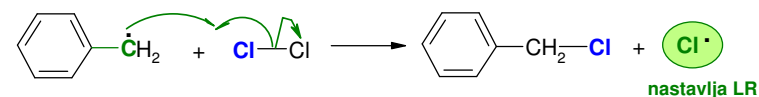


Propagacija

PF1



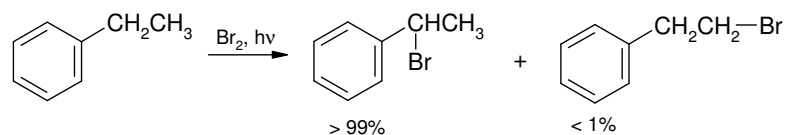
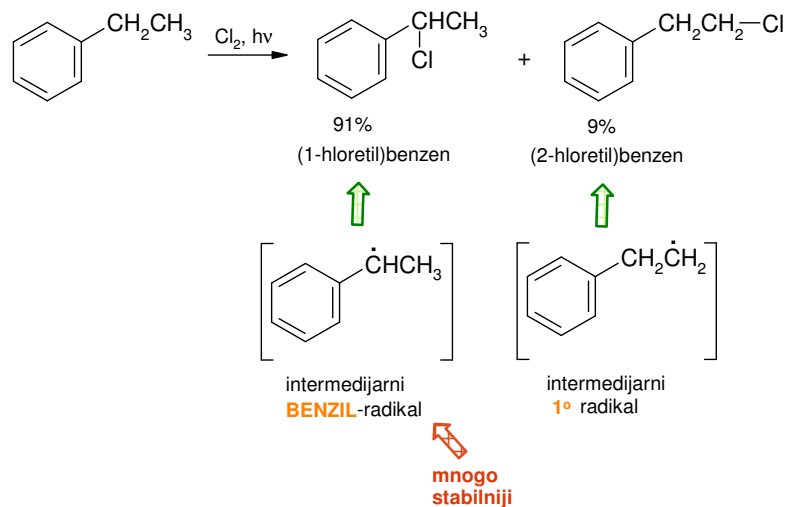
PF2



Terminacija

- Do terminacije dolazi nekom radikalskom kombinacijom.
- Lakoća **BENZILNOG** halogenovanja se objašnjava velikom stabilnošću **benzil**-radikala (**BENZILNA REZONANCIJA**).

- Alkilbenzeni složenijeg bočnog niza, halogenovanjem daju smešu izomera:



- Brom je manje reaktivan ali je selektivniji od hlora!

2 ALKENILBENZENI

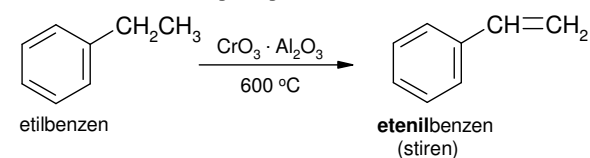
DOBIJANJE ALKENILBENZENA

- Metode njihovog dobijanja uključuju eliminaciju atoma ili atomskih grupa sa dva susedna C-atoma.

Industrijsko dobijanje

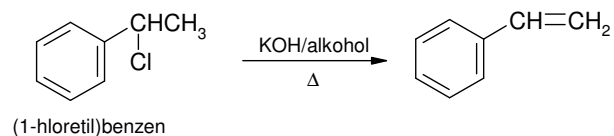
1. Dehidrogenovanje alkilbenzena

Primer: Dobijanje stirena

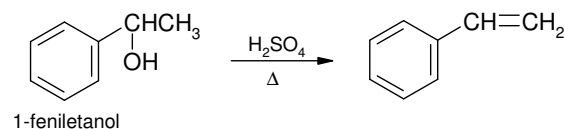


Laboratorijsko dobijanje

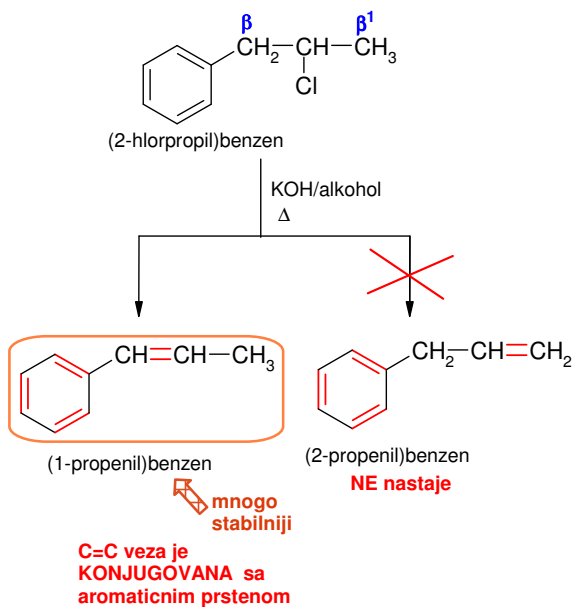
1. Dehidrohalogenovanje



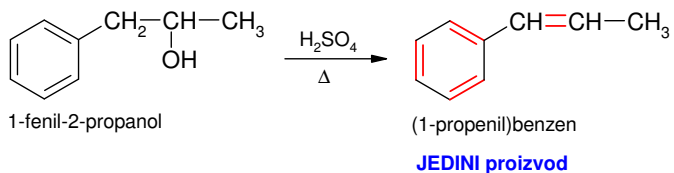
2. Dehidratacija



Primer: Dehidrohalogenovanje (2-hlorpropil)benzena



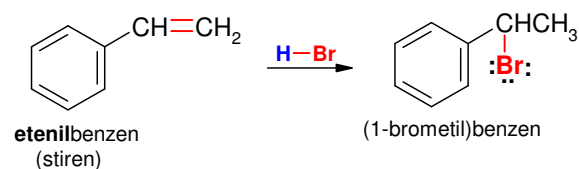
Primer: Dehidratacija 1-fenil-2-propanola



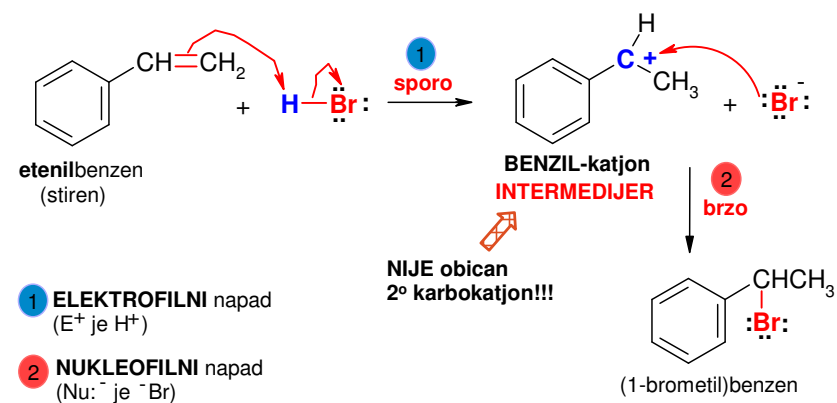
HEMIJSKE OSOBINE ALKENILBENZENA

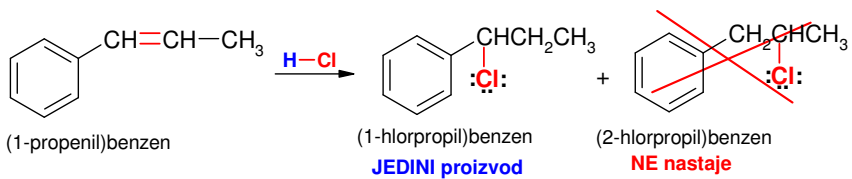
■ Najviše nas zanima kakav uticaj ima aromatični prsten na reakcije C=C veze u bočnom nizu.

1 ELEKTROFILNA ADICIJA HALOGENOVODONIKA NA KONJUGOVANE ALKENILBENZENE

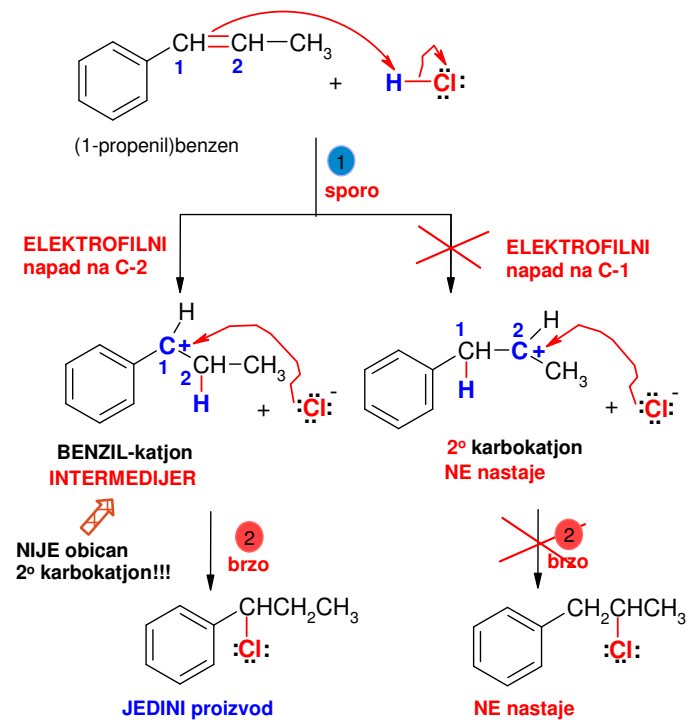


Mehanizam





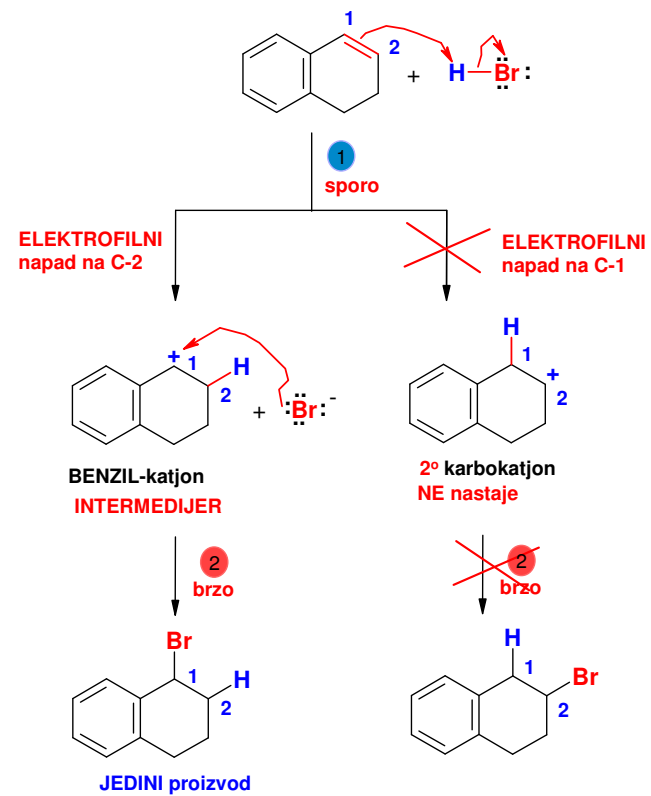
Mehanizam



1 ELEKTROFILNI napad
(E⁺ je H⁺)

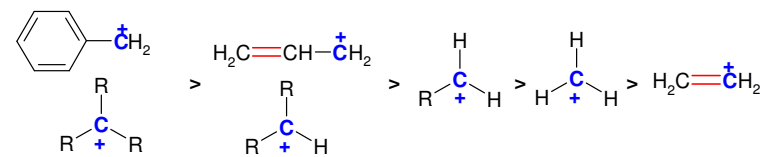
2 NUKLEOFILNI napad
(Nu: ⁻ je ⁻Cl)

*** Važno: BENZIL-katjon je znatno stabilniji od običnog 2° karbokatjona!**



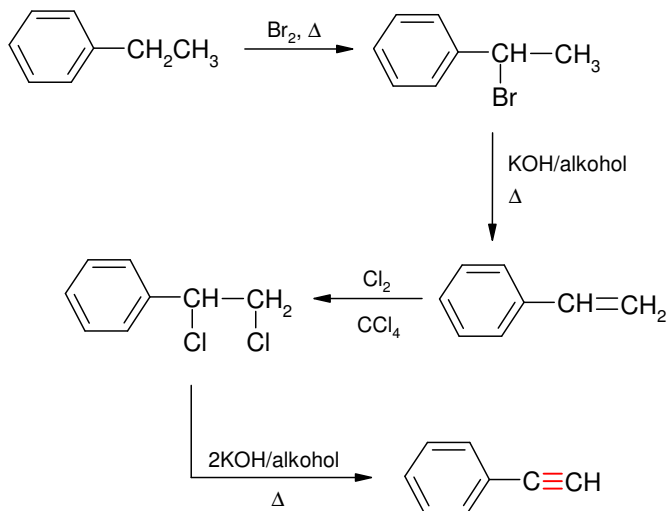
STABILNOST BENZIL-KATJONA

■ Stabilnost karbokatjona opada u nizu::

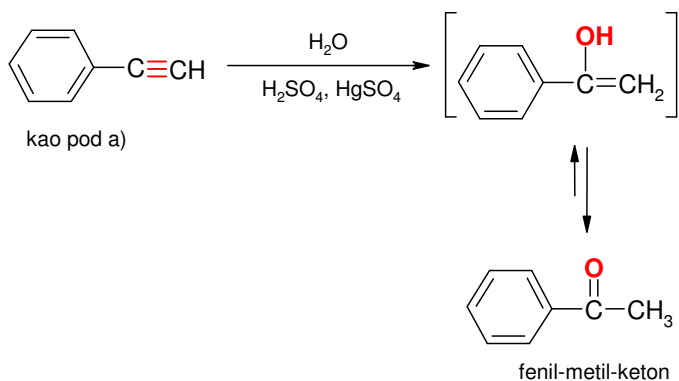


Predložite sinteze navedenih jedinjenja iz datog reaktiva, koristeći potrebne neorganske reagense:

a) etinilbenzena iz etilbenzena



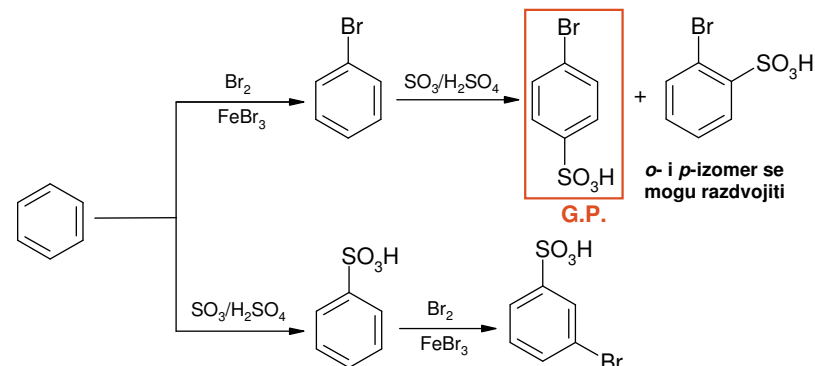
b) fenil-metil-ketona iz etilbenzena



Predložite sinteze navedenih jedinjenja iz **benzena**, koristeći potrebne neorganske reagense:

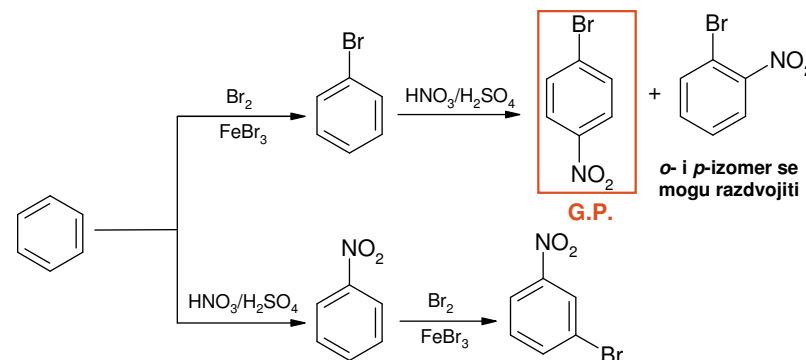
a) *p*-brombenzensulfonske kiseline

b) *m*-brombenzensulfonske kiseline



c) *p*-bromnitrobenzena

d) *m*-bromnitrobenzena



☛ Kod elektrofilnog napada na **monosupstituisane benzene**, *p*-derivat je najčešće glavni proizvod (iz sternih razloga je olakšan prilaz E⁺ u *p*-položaju!)

ELEKTROFILNI NAPAD NA DISUPSTITUISANE BENZENE

■ Jako aktivirajuće grupe imaju prednost nad umereno ili slabo aktivirajućim a ove poslednje nad dezaktivirajućim grupama (fol.27):

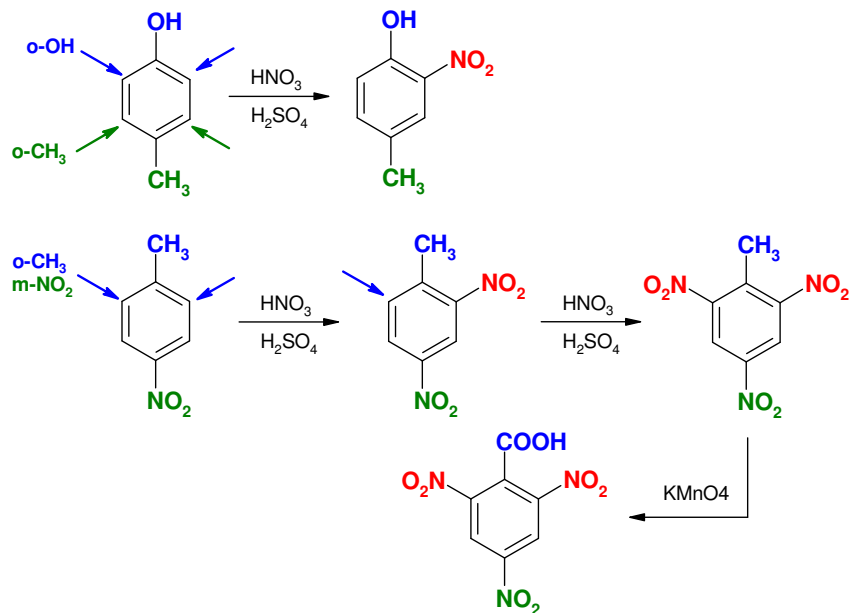


JAKO
aktivirajuće (o,p)

UMERENO
aktivirajuće (o,p)

SLABO
aktivirajuće (o,p)

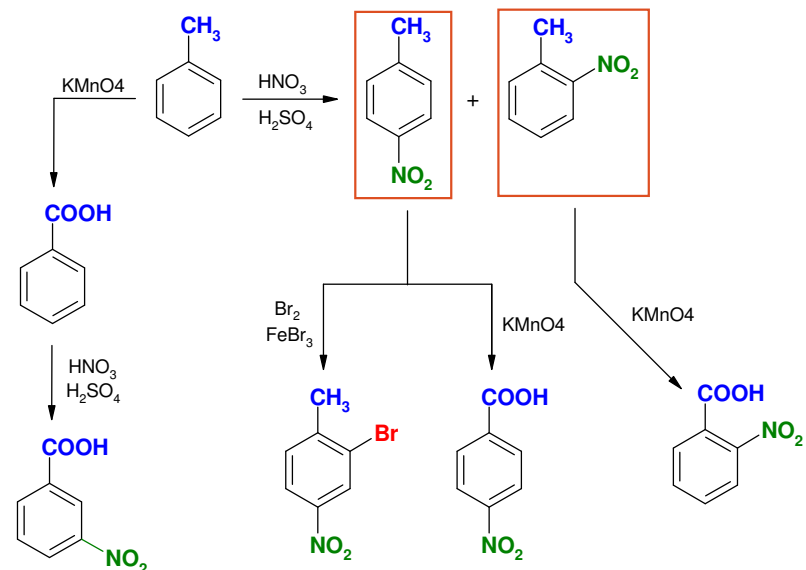
dezaktivirajuće (m)



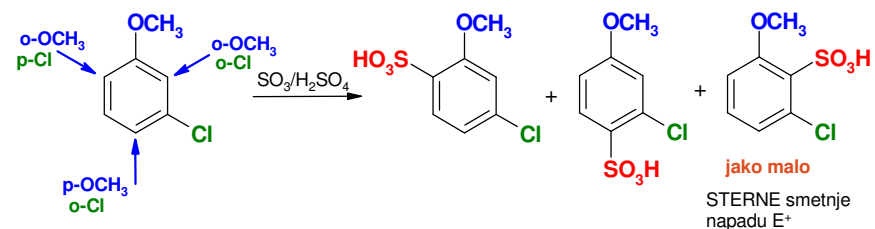
Predložite sinteze navedenih jedinjenja iz **toluena**, koristeći potrebne neorganske reagense:

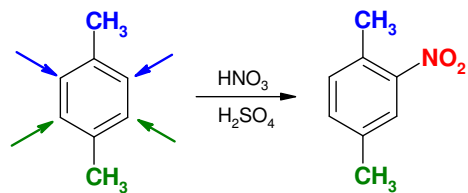
a) 2-brom-4-nitrotoluena

b) *o*-, *p*- i *m*-nitrobenzoeve kiseline

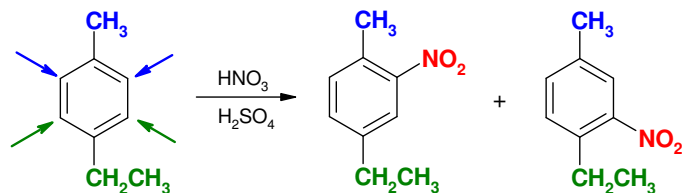


✱ Ako su grupe međusobno u *meta* položaju onda se na C-atomu između njih supstitucija skoro ne odigrava zbog STERNIH smetnji.

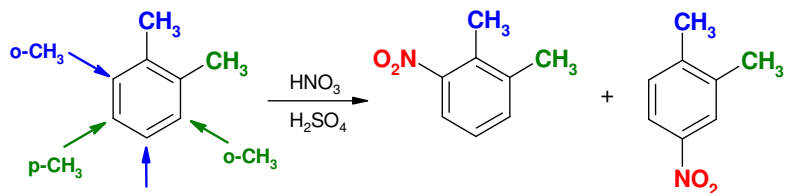
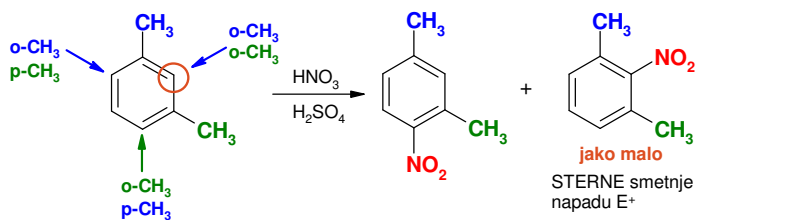




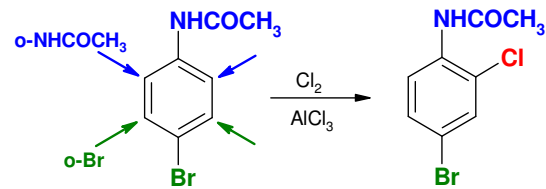
4 ekv. položaja



po 2 ekv. položaja

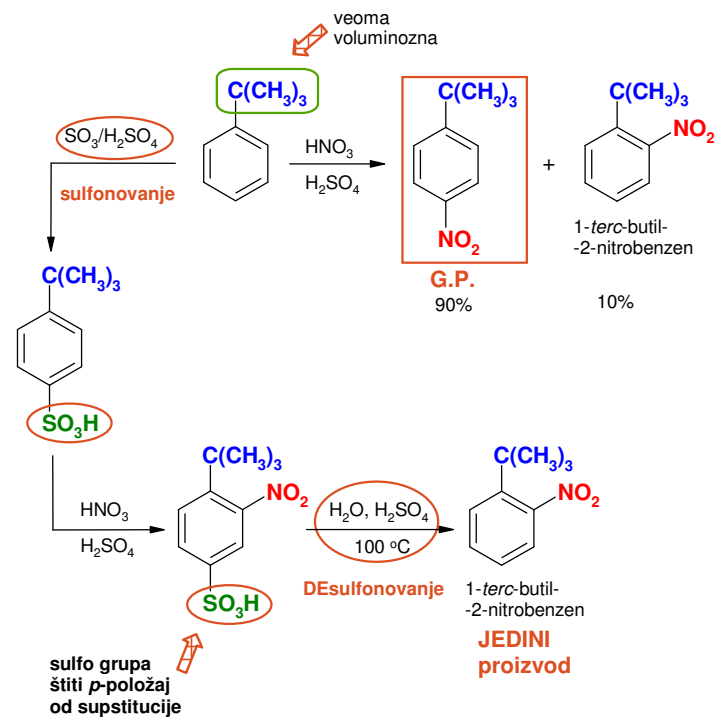


po 2 ekv. položaja

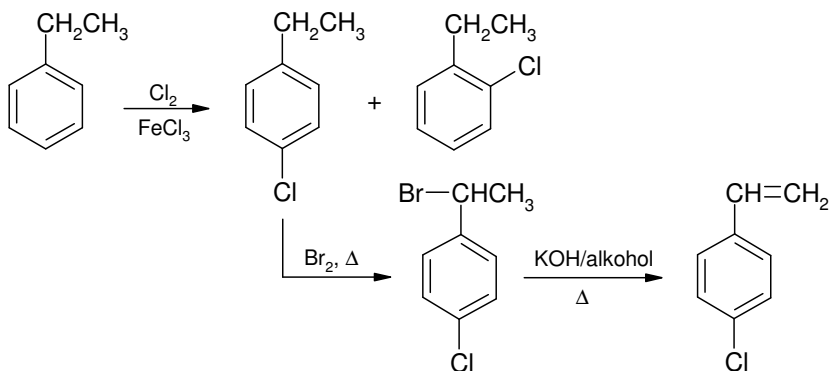


■ Nastaje samo jedan proizvod – dirigujuće dejstvo –NHCOCH₃ grupe je daleko jače.

REVERZIBILNO SULFONOVANJE KAO ZAŠTITNI POSTUPAK U SINTEZI



Zadatak: Prikažite sintezu *p*-hlorstirena iz etilbenzena



- Alkenilbenzeni halogenovani u prstenu, sintetišu se tako što se $\text{C}=\text{C}$ veza u bočnom nizu stvara nakon što je halogen uveden u prsten!
- U suprotnom, prvo bi došlo do adicije halogena na dvostruku vezu, a tek nakon toga do sustitucije u prstenu.