

*ovde ide logo škole * ako postoji **

MATURSKI RAD

FENILENI

učenik:

Ime i Prezime

Odeljenje :

predmetni nastavnik:

prof. Ime i Prezime

Mesto, mesec, godina

ФЕНИЛЕНИ

Фенилени су коњуговани π -електронски системи који се састоје из шесточланих и четворочланих прстенова. Већина ових једињења синтетизована је у последњих неколико година, и хемија фенилена се у наше време брзо развија. Због тога што истовремено садрже и ароматичне шесточлане (бензенске) и антиароматичне (циклобутиадиенске) прстенове, фенилени имају нестандардне π -електронске особине. Очекује се да се на бази ових једињења произведу за технику интересантни органски полупроводници и фотоемитери.

У чланку излажемо основе хемије фенилена и (украјко) неке од теоријских резултата у вези са овом класом коњугованих угљоводоника.

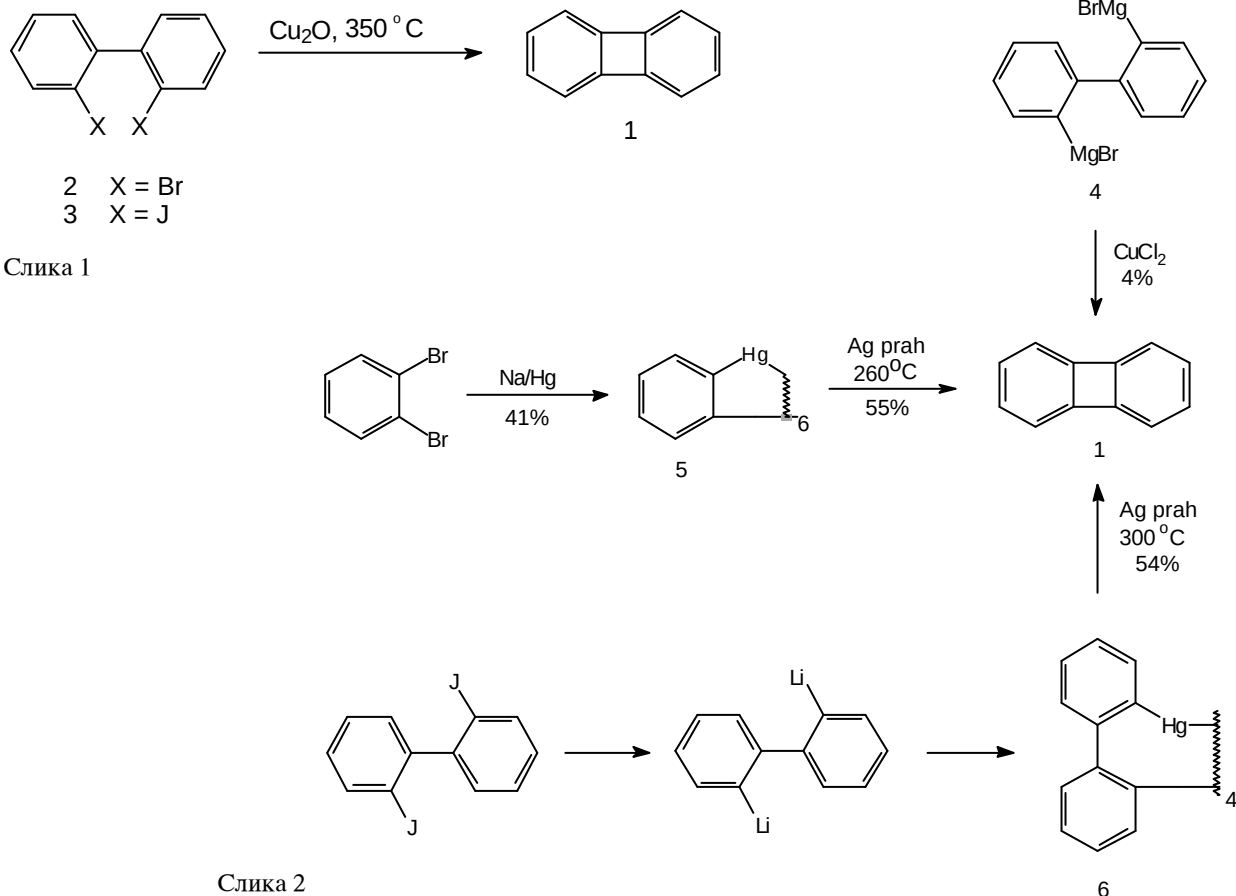
Фенилени су класа полициклических коњугованих угљоводоника изграђених од шесточланих и четворочланих прстенова, кондензованих на такав начин да два шесточлана прстена никада нису суседна, док је сваки четворочлани прстен суседан са два шесточлана. Први представник ових једињења је бифенилен, познат већ више од пола века. Када је у осамдесетим годинама прошлог века успео да синтетизује

фенилене са више од два шесточлана прстена, амерички хемичар Питер Волхарт (K. Peter C. Vollhardt) је за њих предложио следећу номенклатуру: фенилен са h шесточланих прстенова означава се као $[h]$ фенилен; при томе би бифенилен био $[2]$ фенилен. Ова терминологија, која баш и није у складу са IUPAC-овим правилима, у међувремену се потпуно одомаћила и ми ћемо је употребљавати и у нашем чланку.

БИФЕНИЛЕН

Бифенилен (1) је први синтетизовао Лотроп^{1,2} (Lothrop) 1941. године, из 2,2'-дибромбифенила (2) у реакцији са бакар(1)-оксидом на 350°C . У овој модификацији Улманове реакције бифенилен се добија у малом приносу од 5%. Када се уместо дибромбифенила употреби 2,2'-дијодбифенил (3), бифенилен се добија у приносу од 21% (слика 1).

Касније су откривене и друге методе^{1,2} за синтезу бифенилена, а ми ћемо навести само неке најважније. Тако, бифенилен се може синтетизовати преко органо-металних бифенила (слика 2) као што су ди-грињардов реагенс (4), органо-живин хексамер (5) или тетрамер (6).





13g	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	44
13d	H	C ₆ H ₅	25
13h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	35
13e	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	30

Бифенилен је у облику бледо жутих кристала, чија је тачка топљења 106-108°C. У UV/VIS спектру бифенилена карактеристична апсорпциона трака се налази на 363 nm. На слици 6 приказане су експериментално одређене вредности дужине веза (у пикометрима, pm) и углова веза (у степенима).

Слика 6

30 Хемијски преглед

Синтеза виших чланова серије фенилена врши се углавном применом органометалне катализе, засноване на циклотримеризацији алкина помоћу циклопентадиенил-кобалт дикарбонила $[\text{CrCo}(\text{CO})_2]$. Ова реакција се користи у синтези разних природних и других производа. Општи механизам ове циклоолигомеризације је приказан на слици 7. Постепеним губитком CO , и везивањем алкина настаје алкин комплекс кобалта (14,15). Оксидативним купловањем настаје кобалтциклопентадиен (16), који даље са другим алкином даје кобалтциклопентадиен (17). Из њега уградњом алкина настаје кобалтциклохептатриен (18), који на крају даје комплексирани арен (19), који губитком CrCo даје слободан арен, док се кобалт враћа у каталитички циклус.

ЛИНЕАРНИ ФЕНИЛЕНИ

До данас су синтетизовани линеарни [3]-, [4]- и [5]фенилени. Линеаран [3] фенилен (21) су први пут синтетизовали 1983. године Бартон (Barton) и Роу (Rowe), светлосном-вакуум пиролизом дицинолина (20) (слика 8).

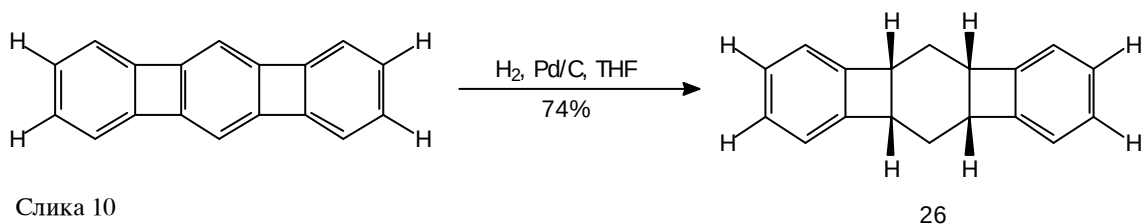
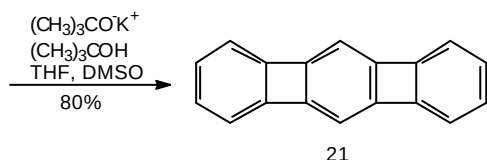
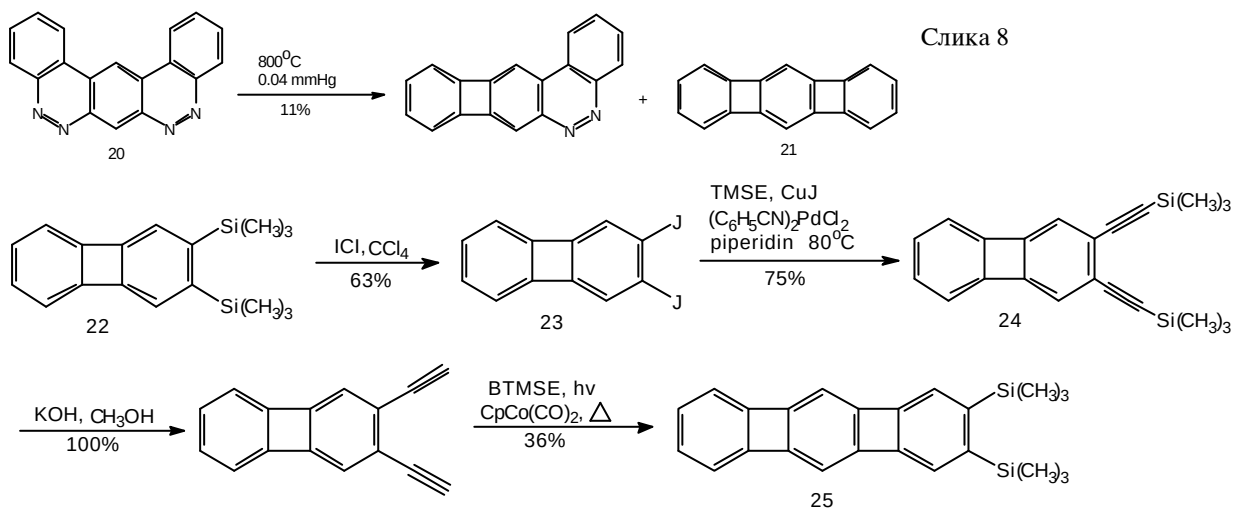
Исте године, Волхарт са сарадницима је синтетизовао линеаран [3]фенилен примењујући кобалт-катализовану алкин тримеризацију. Волхарт је пошао од дисуптитусаног бифенилена (22) који је превео у 2,3-дијодбифенилен (23), а затим паладијум катализованом етиналацијом са триметилсилиле-

тином (TMSE) добио диин (24). Десилилацијом, а затим Со-циклизацијом са бис (триметилсилил) етином (BTMSE) настаје у приносу од 36% дисуптитусани [3] фенилен (25), који се десилилацијом у киселој средини преводи у линеаран [3]фенилен (21) (слика 9).

Линеаран [3]фенилен је у облику црвено-наранџастих кристала, чија је тачка топљења $275\text{--}280^\circ\text{C}$. У UV/VIS спектру овог фенилена, јављају се две карактеристичне апсорпционе траке на 436 и 290 nm.

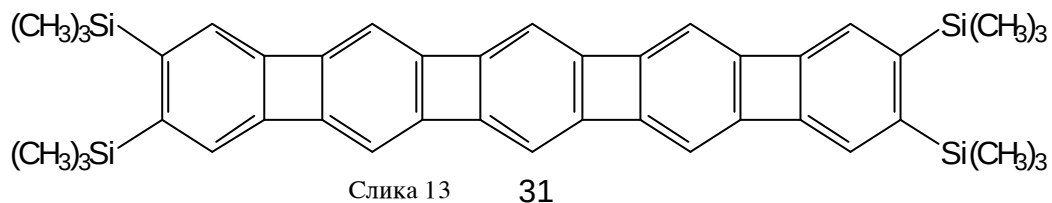
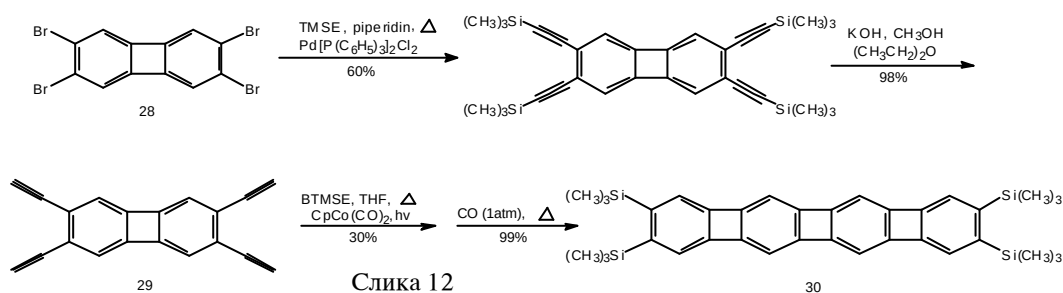
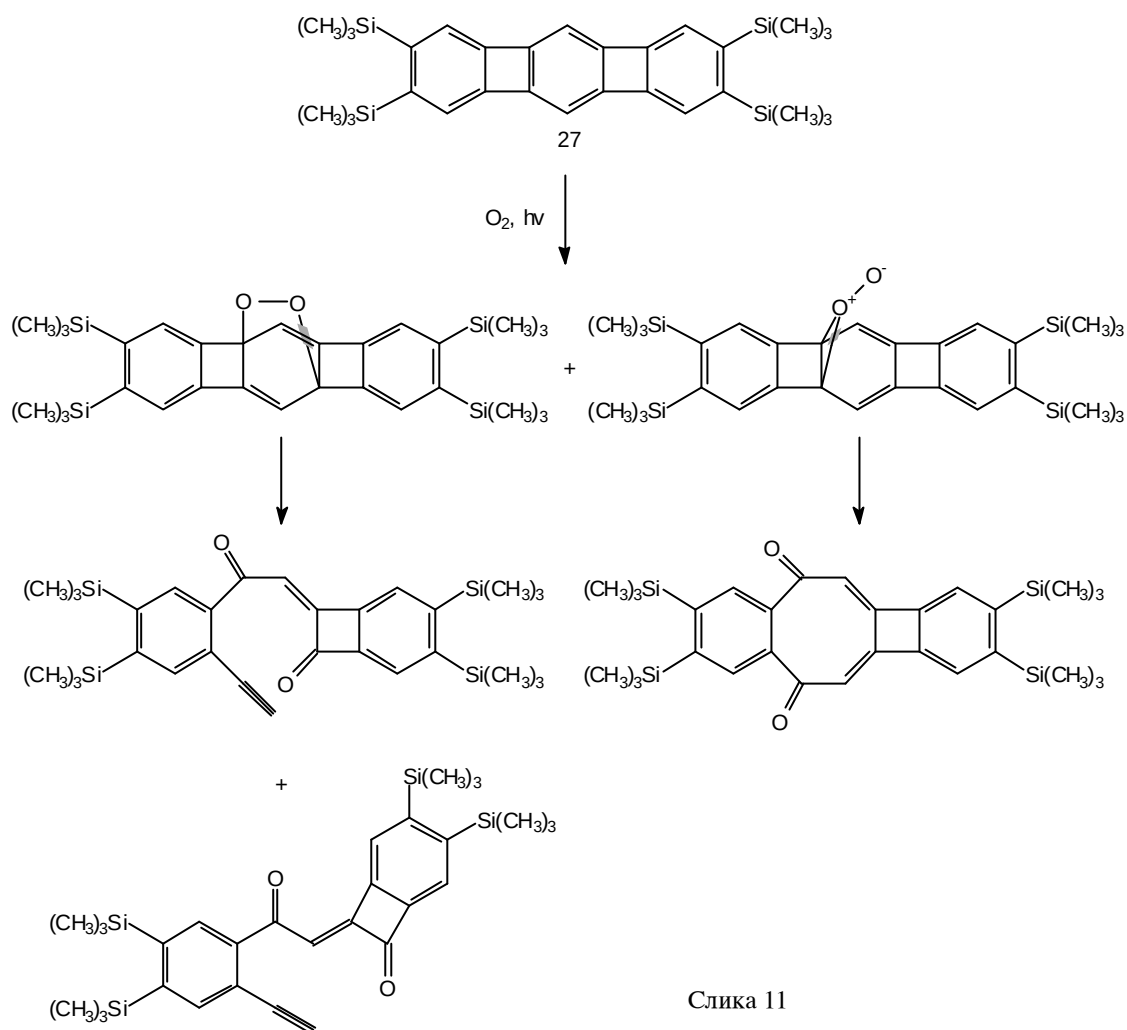
Линеаран [3]фенилен подлеже хидрогенизацији (слика 10) до које долази на централном шесточланом прстену, при чему настаје цис-производ (26). На овом прстену може доћи и до депротонације са н-бутил-литијумом. Склоност ка адицији централног прстена линеараног [3]фенилена се види на слици 11, где је приказана фотооксидација тетрасуптитусаног [3]фенилена (27).

Волхарт са сарадницима је извршио и синтезу линеарних [4]- и [5]фенилена. Постоји више путева за синтезу ових фенилена, али код свих Волхарт примењује исту методологију (Со циклизацију). На овом месту ћемо као илустрацију приказати само један пут синтезе линеараног [4]фенилена (30) (слика 12). Паладијум катализованом етиналацијом тетрабромбифенилена (28), а затим уклањањем триметилсилил група настаје тетраетинилбифенилен (29). Даље, кобалт катализованом циклоадицијом настаје



Слика 10

Слика 9

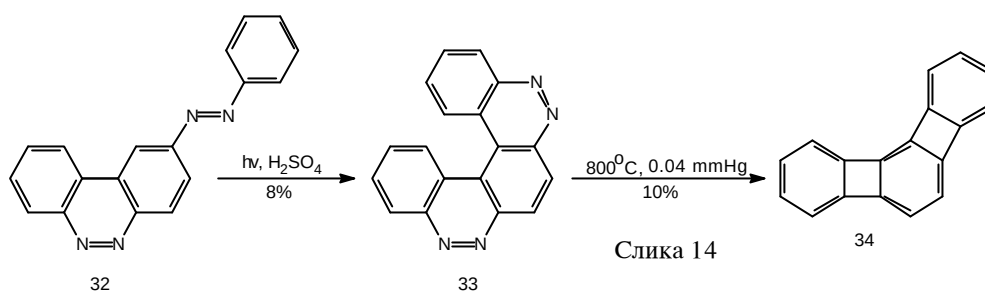


CrCo комплекс. Уклањањем кобалта угљен-моноксидом настаје тетрасупституисани фенилен (30).

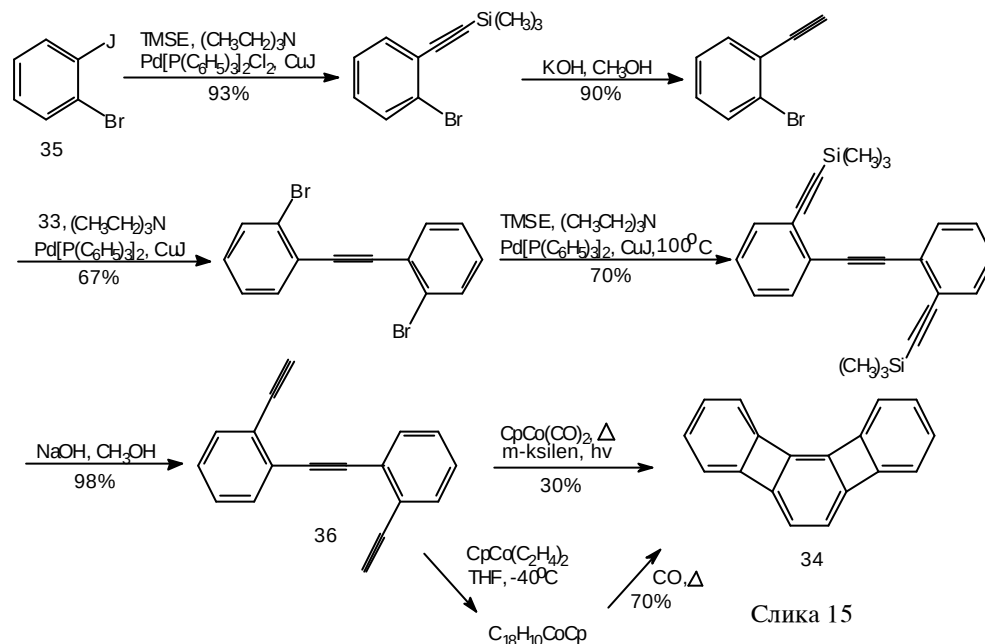
Линеарани [5]фенилен (31) (слика 13) је добијен у облику тетра(триметилсилил) деривата, који је у виду црвених кристала. У UV/VIS спектру овог фенилена карактеристична апсорпциона трака се јавља на 530 nm.

АНГУЛАРНИ ФЕНИЛЕНИ

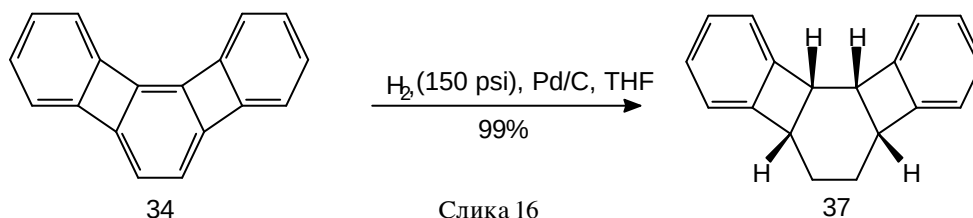
Из серије ангуларних фенилена, прво је синтезисован најмањи члан – ангуларни [3]фенилен, светлосном-вакуум пиролизом дицинолина (слика 14). Фотолизом 2-фенилазобензо[ц] цинолина (32) настаје бензо[1,2-ц:3,4-ц'] дицинолин (33) који пироли-



Слика 14



Слика 15



Слика 16

зом даје ангуларни [3]фенилен (34). Мали принос у овој реакцији је индикација ограничености њене примене за добијање виших чланова из серије ангуларних фенилена.

Примењујући Со методологију Волхарт са сарадницима је синтетизовао ангуларни [3]фенилен, полазећи од 1-бром-2-јодбензена (35) (слика 15), из кога се преко три паладијум-катализоване етинилације и две десилилације добија циклизациони прекурсор, триин (36). Он даље са $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ под стандардним циклaadционим условима даје ангуларни [3]фенилен (34).

Ангуларни [3]фенилен подлеже хидрогенизацији, до које долази на централном шесточланом прстену, и настаје цис-производ (37) (слика 16). Експериментално одређена топлота хидрогенизације³ ангуларног [3]фенилена износи $614,2\text{ kJ/mol}$.

Ангуларни [3]фенилен је добијен у облику жутих кристала, чија је тачка топљења 185°C . У UV/VIS

спектру овог фенилена карактеристична апсорпциона трака се јавља на 428 nm .

Волхарт са сарадницима је примењујући Со методологију успео да синтетизује и ангуларне [4]- и [5]фенилене. Овде ћемо приказати синтезу ангуларног [5]фенилена (слика 17). Полази се од 1,2-дијод-бифенилена (38), па постепеном паладијум катализованом етинилацијом настаје дисилилтриин (39). Уклањањем силил група са флуоридним јоном, настаје циклизациони прекурсор (40) који није изолован, али третирајући га директно са $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ настаје ангуларни [5]фенилен (41).

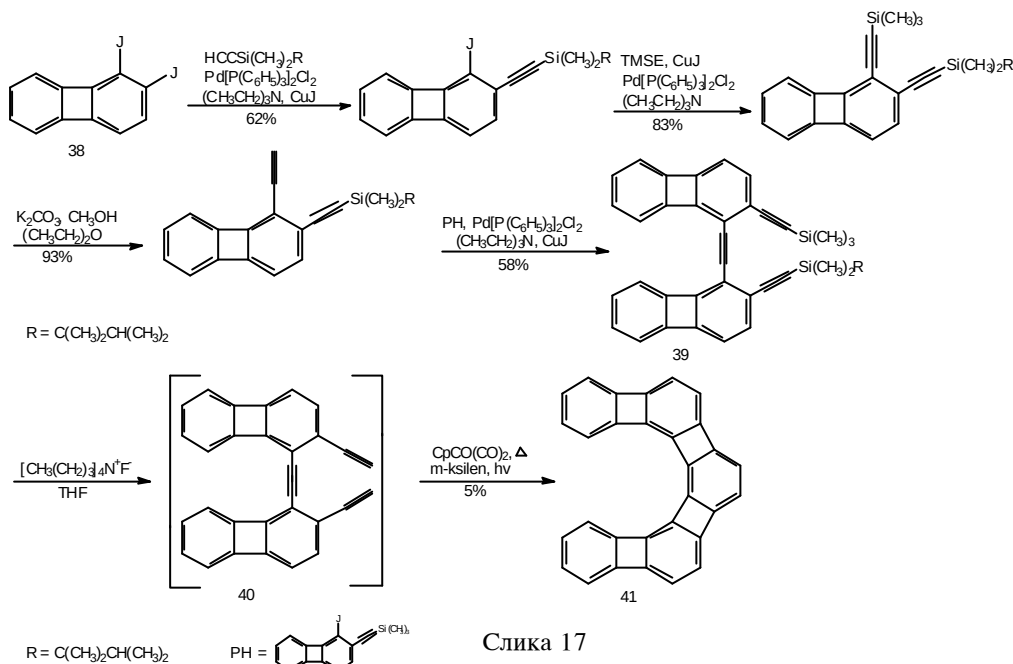
Ангуларни [4]фенилен је добијен у облику жутог праха, чија је тачка топљења $195\text{--}202^\circ\text{C}$. У UV/VIS спектру овог фенилена карактеристична апсорпциона трака се јавља на 448 nm . Ангуларни [5]фенилен је добијен у виду наранџастог праха, неодређене тачке топљења, док се у UV/VIS спектру карактеристична апсорпциона трака налази на 470 nm .

РАЗГРАНАТИ (ТРИАНГУЛАРНИ) ФЕНИЛЕНИ

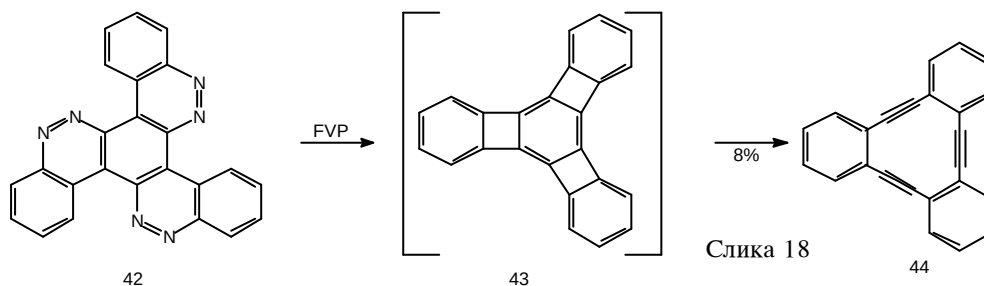
Први покушај синтезе триангуларног [4]фенилена направили су 1984. године Бартон (Barton) и Шепард (Shepard), примењујући пиролизу динолина (42) (слика 18). Међутим, том приликом нису успели

да изолују триангуларни [4]фенилен (43), већ је изолован хексадехидротрибензо [12]анулен (44).

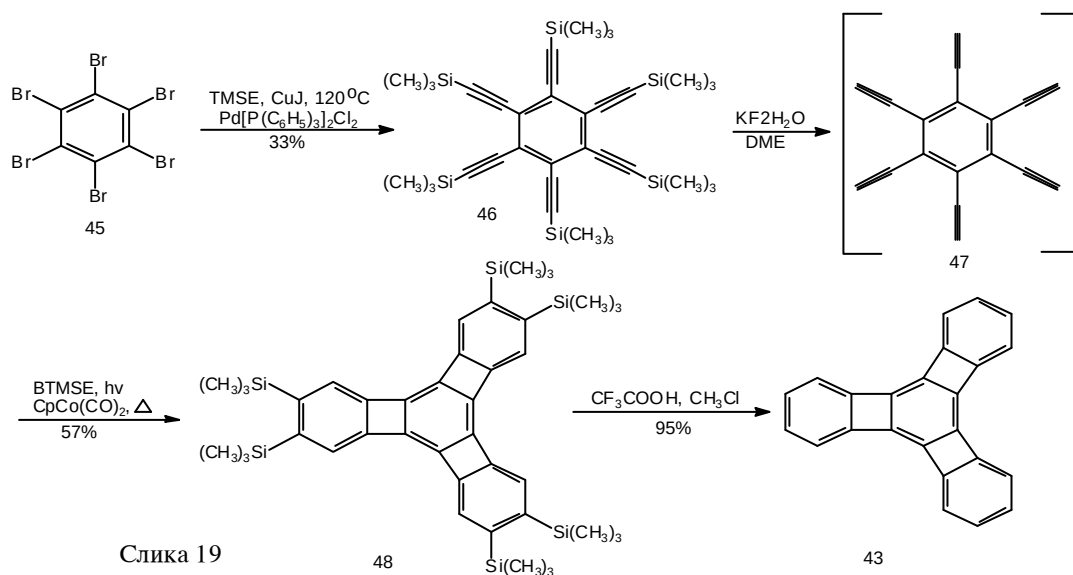
Две године касније, Волхарт са сарадницима је извршио синтезу овог фенилена примењујући $\text{Cr-Co}(\text{CO})_2$ методологију (слика 19). Он је описао два начина за синтезу триангуларног [4]фенилена, од којих ћемо овде један изложити. Наиме, полази се од хексабромбензена (45), који се третира са триметил-



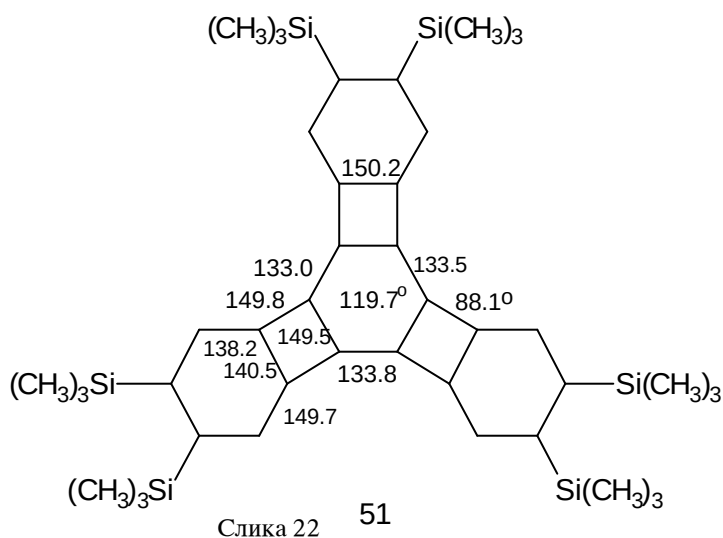
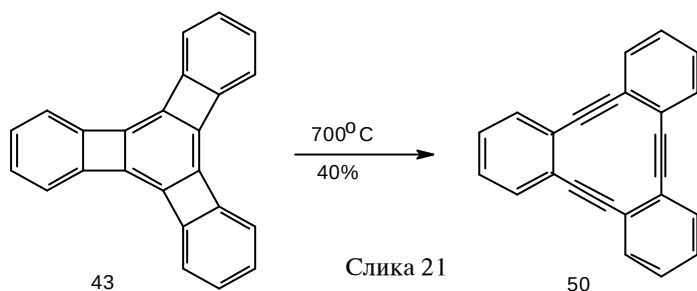
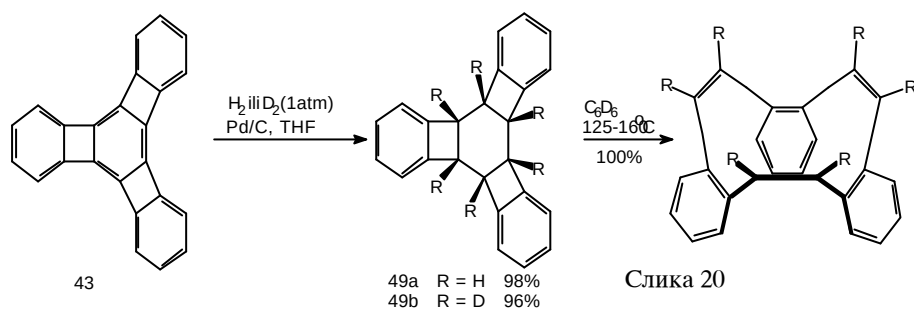
Слика 17



Слика 18



Слика 19



силилетином (TMSE) у присуству комплекса паладијума као катализатора, при чему настаје заштићени хексаетинилбензен (46) који је изузетно стабилан, за разлику од хексаетинилбензена (47) који је изолован као бели прах, али се веома брзо полимеризује. Додатком бис (триметилсилил)етина (BTMSE), у присуству $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ настаје хексакис(триметилсилил) триангуларан [4]фенилен (48). Десилилацијом, у присуству киселине, добија се триангуларан [4]фенилен (43), који је стабилан и на светлу и на ваздуху, за разлику од његовог ангуларног и линеарног изомера.

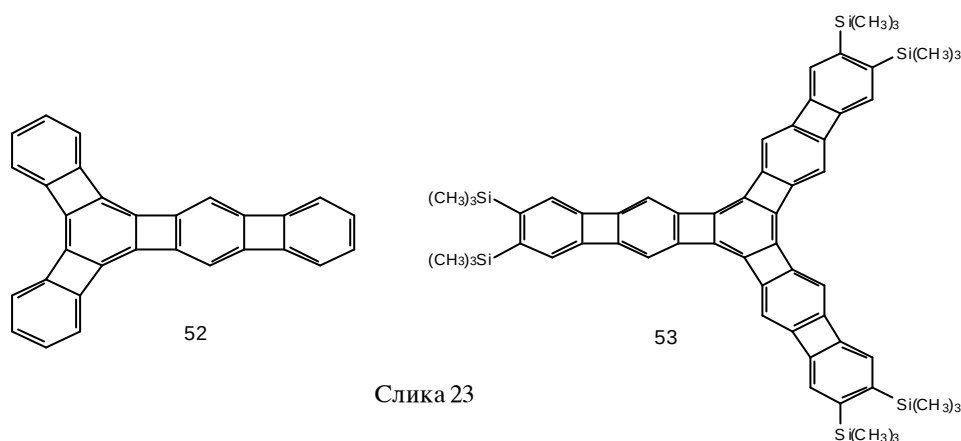
Што се тиче реактивности, централни прстен триангуларног [4]фенилена (43) подлеже хидрогенизацији водоником или деутеријумом уз паладијум као катализатор, при чему настаје цис производ (49), који подлеже термичкој ретроциклизацији (слика 20). Експериментално одређена топлота хидрогенизације³ триангуларног [4]фенилена износи 914,6 kJ/mol.

Упркос "напрегнутој природи", триангуларан [4]фенилен (43) је неочекивано термички стабилан.

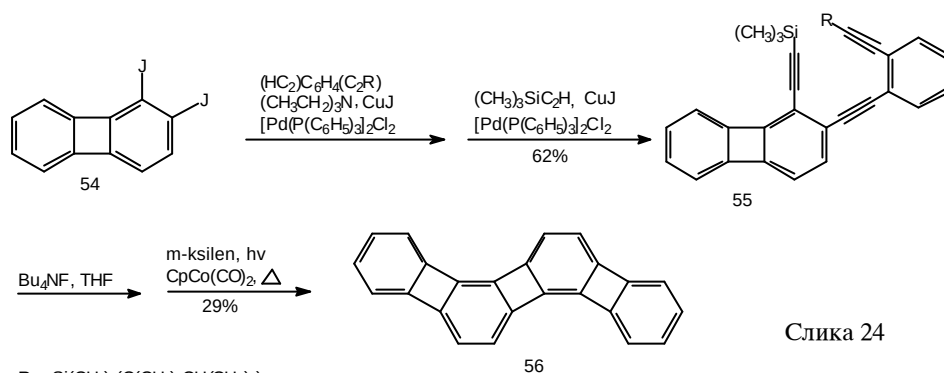
Међутим, при светлосној вакуум пиролизи на 700-С, централни прстен се отвара и настаје триин (50)(слика 21).

Триангуларни [4]фенилен је добијен у облику жутих кристала, тачке топљења 248°C. У UV/VIS спектру овог фенилена карактеристична апсорпциона трака се јавља на 379 nm. На слици 22 приказане су дужине веза (у пикометрима) и углови веза (у степенима) хексакис(триметилсилил) триангуларног [4]фенилена (51).

Из серије разгранатих фенилена, до данас су синтетизовани још [5]- и [7] фенилени (слика 23). Синтетизовао их је Волхарт са сарадницима примењујући $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ методологију⁴. Разгранати [5]фенилен (52) је добијен у облику наранџасто-црвених пахуљица, чија је тачка топљења изнад 270°C. У UV/VIS спектру карактеристична апсорпциона трака се јавља на 486 nm. Триангуларни [7]фенилен је добијен у облику хексакис(триметилсилил)деривата (53) који је у облику црвених кристала, чија је тачка топ-



Слика 23



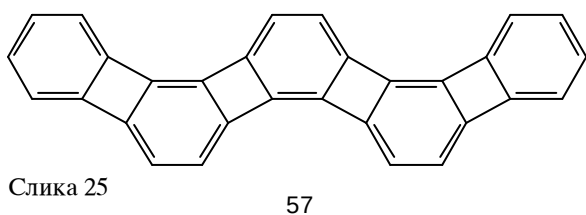
Слика 24

љења изнад 250°C . У UV/VIS спектру карактеристична апсорпциона трака се јавља на 527 nm .

АНГУЛАРНИ ЦИКЦАК ФЕНИЛЕНИ

Последња два, за сада, синтетизована фенилена су такозвани ангуларни цикцак [4]- и [5] фенилени⁵. Њих је такође синтетизовао Волхарт са сарадницима 1999. године, примењујући $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ методологију. Овде ћемо описати синтезу цикцак [4]фенилена (слика 24). Наиме, прво се изврши алкинилација 1,2-дијодбифенилена (54) у присуству комплекса паладијума као катализатора, а затим настали триин (55) се прво десилилује, а затим тако настали циклизациони прекурсор се циклизује у присуству $\text{CrCo}(\text{CO})_2$, при чему настаје цикцак [4]фенилен (56). Он је у облику светло жутог праха, чија је тачка топљења изнад 265°C . У UV/VIS спектру карактеристична апсорпциона трака се јавља на 465 nm .

Цикцак [5]фенилен (57) је добијен у облику тамно наранџастог праха, чија је тачка топљења изнад 260°C . У UV/VIS спектру карактеристична апсорпциона трака се јавља на 484 nm .



Слика 25

57

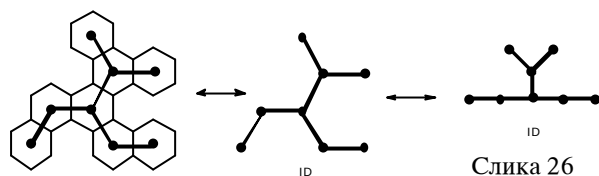
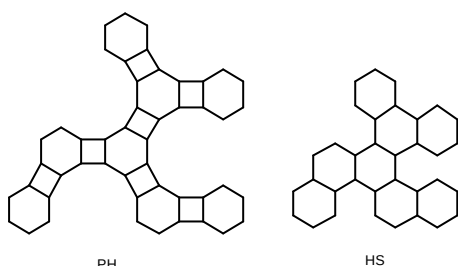
ТЕОРИЈСКА ХЕМИЈА ФЕНИЛЕНА

Убрзо после првих успешних синтеза фенилена са више од три шесточлана прстена започела су и теоријска истраживања ове класе коњугованих једињења. Будући да је у то време теоријска хемија бензеноидних угљоводоника већ била прилично развијена,^{6,7} било је природно да се траже аналогije (или одсуство аналогije) између π -електронских особина ове две класе једињења.

Сваком фенилену РН може се, на природан начин, придружити један бензеноидни систем НS који се формално конструише тако што се из структуре фенилена изоставе ("исцеде") четворочлани прстенови. На нашем језику се овај бензеноидни систем назива "хексагонална основа" одговарајућег фенилена, док је изворни енглески назив⁸ "hexagonal squeeze" непреводив. Пример наведен на слици 26 на очигледан начин илуструје конструкцију хексагоналне основе.

Означимо са h број шесточланих прстенова у фенилену РН. Јасно је да је одговарајућа хексагонална основа бензеноидни систем са h хексагона

Једна од основних карактеристика π -електронске коњугације у полицикличним угљоводоникима јесте број Кекулеових структура.^{6,9} Фенилен и његова хексагонална основа имају различит број Кекулеових структура. Показало се, међутим, да ако се води рачуна о парности Кекулеових структура⁹ онда је алгебарски број структура фенилена и његове хексагоналне основе једнак.⁸ Математички, ово је еквивалентно услову



$$\det A(\text{PH}) = \det A(\text{HS})$$

где $A(\text{PH})$ и $A(\text{HS})$ означавају матрицу суседства фенилена, односно његове хексагоналне основе.

Овај нетривијални и помало неочекивани резултат представљао је мотивацију да се систематски упоређују и друге π -електронске особине фенилена.^{10,11} Од добивених резултата нарочито је интересантна веза која је нађена за Винеров индекс (Винеров индекс је величина којом се процењују међумолекулске силе у угљоводоникима.¹² Математички: Винеров индекс је збир растојања између свих парова чворова у молекулском графу.¹²). Нађена је следећа егзактна релација.^{13,14}

$$W(\text{PH}) = (9/4) [W(\text{HS}) + 16 W(\text{ID}) - (2h+1)(4h+1)]$$

где ID означава унутрашњи дуал (чија конструкција се може разумети из примера приказаног на слици 26).

Поменимо још и анти-Кларово правило нађено за неке (али не све) фенилене:¹⁵ ако је коњугација у неком шесточланом прстену хексагоналне основе интензивна, онда је коњугација у одговарајућем шесточланом прстену фенилена слаба. Важи и обротно: областима слабе π -електронске коњугације у хексагоналној основи одговара интензивна коњугација у фенилену. При томе је интензитет коњугације мерен њеним енергетским ефектом.¹⁵

Са порастом броја h расте и број могућих изомерних $[h]$ фенилена. Ови бројеви су следећи:¹⁶

h	број изомерних $[h]$ фенилена
2	1
3	2
4	5
5	12
6	37
7	122

8	439
9	1641
10	6387

Као што видимо, до данас синтетизовани фенилени (укупно 12) представљају само незнатан део свих могућих једињења ове врсте.

Abstract

PHENYLENES

Željko Tomović and Ivan Gutman

Faculty of Science, P. O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia

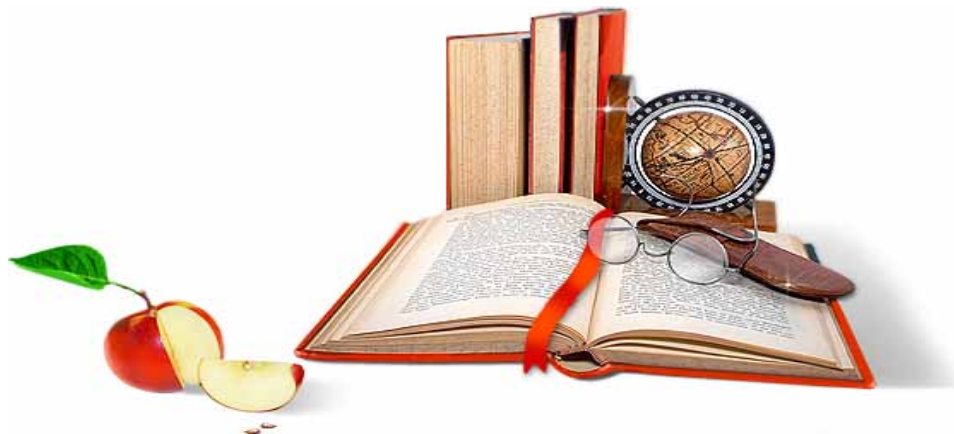
Phenylenes represent a class of polycyclic conjugated compounds, composed of 4- and 6-membered rings. Until now 12 phenylenes have been synthesized. The basic facts concerning the chemistry of phenylenes are outlined, as well as elements of their theory.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. P. C. Vollhardt, D. L. Mohler, u knjizi: B. Halton (Ed.), *Advances in Strain in Organic Chemistry* 5 (1996) 121-160.
2. F. Toda, P. Garratt, *Chem. Revs.* **92** (1992) 1685.
3. H. D. Beckhaus, R. Faust, A. J. Matzger, D. L. Mohler, D. W. Rogers, C. Ruchardt, A. K. Sawhney, S. P. Verevkin, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7819.
4. R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1478.
5. C. Eickmeier, D. Holmes, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 800.
6. I. Gutman, S. J. Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
7. I. Gutman, S. Marković, *Hem. pregleđ* **32** (1991) 55.
8. I. Gutman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 2413.
9. I. Gutman, A. V. Teodorović, Lj. Nedeljković, Ž. Bugarčić, *Hem. pregleđ* **25** (1984) 74.
10. I. Gutman, A. Stajković, S. Marković, P. Petković, *J. Serb. Chem. Soc.* **59** (1994) 367.
11. I. Gutman, S. Marković, A. Stajković, S. Kamidžorac, *J. Serb. Chem. Soc.* **61** (1996) 873.
12. I. Gutman, J. H. Potgieter, *J. Serb. Chem. Soc.* **62** (1997) 185.
13. I. Gutman, S. Marković, Lj. Popović, Z. Spalević, Lj. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.* **62** (1997) 207.
14. Lj. Pavlović, I. Gutman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **37** (1997) 355.
15. I. Gutman, V. Ivanov-Petrović, *J. Mol. Struct. (Theorchem)* **389** (1997) 227.
16. I. Gutman, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, *Monatsh. Chem.* **125** (1994) 887.

BESPLATNI GOTOVI SEMINARSKI, DIPLOMSKI I MATURSKI RAD.

**RADOVI IZ SVIH OBLASTI, POWERPOINT PREZENTACIJE I DRUGI EDUKATIVNI
MATERIJALI.**



WWW.SEMINARSKIRAD.ORG

WWW.MATURSKIRADOVI.NET

WWW.MATURSKI.NET

WWW.SEMINARSKIRAD.INFO

WWW.MATURSKI.ORG

WWW.ESSAYSX.COM

WWW.FACEBOOK.COM/DIPLOMSKIRADOVI

NA NAŠIM SAJTOVIMA MOŽETE PRONAĆI SVE, BILO DA JE TO [SEMINARSKI](#), [DIPLOMSKI](#) ILI [MATURSKI](#) RAD, POWERPOINT PREZENTACIJA I DRUGI EDUKATIVNI MATERIJAL. ZA RAZLIKU OD OSTALIH MI VAM PRUŽAMO DA POGLEDATE SVAKI RAD, NJEGOV SADRŽAJ I PRVE TRI STRANE TAKO DA MOŽETE TAČNO DA ODABERETE ONO ŠTO VAM U POTPUNOSTI ODGOVARA. U BAZI SE NALAZE [GOTOVI SEMINARSKI, DIPLOMSKI I MATURSKI RADOVI](#) KOJE MOŽETE SKINUTI I UZ NJIHOVU POMOĆ NAPRAVITI JEDINSTVEN I UNIKATAN RAD. AKO U [BAZI](#) NE NAĐETE RAD KOJI VAM JE POTREBAN, U SVAKOM MOMENTU MOŽETE NARUČITI DA VAM SE IZRADI NOVI, UNIKATAN SEMINARSKI ILI NEKI DRUGI RAD RAD NA LINKU [IZRADA RADOVA](#). PITANJA I ODGOVORE MOŽETE DOBITI NA NAŠEM [FORUMU](#) ILI NA MATURSKIRADOVI.NET@GMAIL.COM