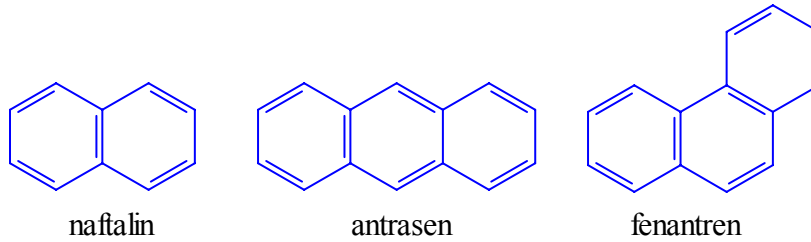


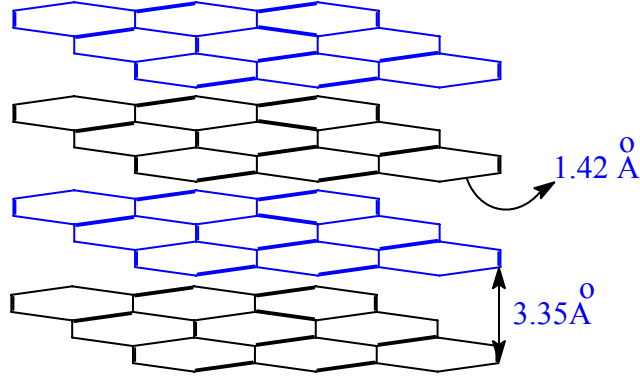
9.1. Giriş

Buraya kadar incelenen aromatik bileşiklerde benzen ve türevleri üzerine odaklanıldı. Fakat, iki ya da daha çok halkanın 1,2-şeklinde bitişmesiyle oluşan aromatik bileşikler de vardır. *Hückel kuralı*, yalnız *monosiklik* aromatik bileşikler için geçerli olmakla beraber, bitişik halkalı aromatik bileşiklerin çoğu da bu kurala uyar. Aşağıda verilen örnekler incelenecek olursa, bu bileşiklerde tek ve çift bağların birbirini takip ettiği ve π -elektronların tüm halkaya dağılabildiği görülebilir. İki ya da daha fazla halkanın bitişmesiyle meydana gelen bitişik halkalı aromatik hidrokarbonlara *polisiklik aromatik hidrokarbonlar* denir. Bu bileşikler *çokçekirdekli (polinükleer)* ya da *kaynaşmış halkalı aromatik bileşikler* olarak da adlandırılırlar. Bu bölümde bitişik halkalı aromatik bileşiklerden yalnız iki ve üç halkalı olanlar incelenecektir. Bunlardan iki halkalı olana naftalin, üç halkalı olanlara antrasen ve fenantren denir.



Bu bileşikler de karakteristik aromatik özellik gösterirler. Örneğin, halka sistemi, benzen kadar dayanıklı olmasada indirgen ve yükseltgenlere karşı az çok kararlıdır. Halojenleme, sülfolama, nitrolama gibi elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarını verirler.

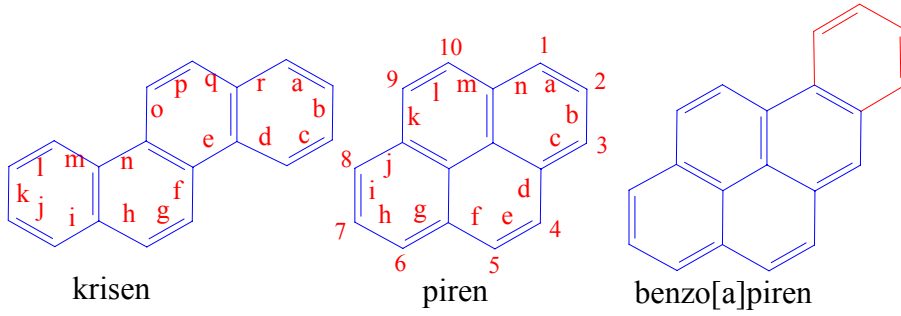
Elementel karbonun yapılarından biri bir polisiklik aromatik yapıdır. *Grafit*, benzen halkalarının bitişmesiyle oluşan, tabakalardan ibaret bir karbon polimeridir. Grafitte tabakalar arası uzaklığın 3.35 Å olduğu ve bu uzaklığın benzenin π -sisteminin kalınlığına eşit olduğuna inanılmaktadır (Şekil 9.1).

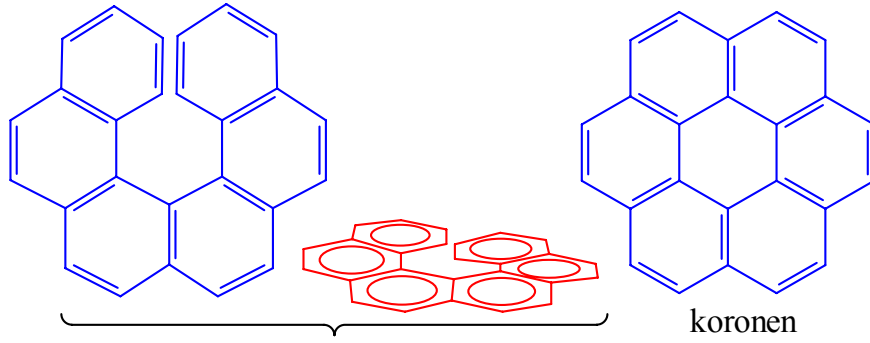


Şekil 9.1. Grafitin yapısı

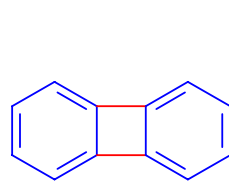
Grafitin kaygan olması, düzlemlerin birbiri üzerinde kayabilmesinden ileri gelir. Grafitin bu özelliği, normal yağların katılaşığı dış yüzeylerin bile yağlanmasında kullanılmasına imkân tanır. İyonik bir bileşik olmadığı halde π -elektronlarının oynaklığından dolayı elektriği iletir ve soy elektrotların gerekli olduğu yerlerde kullanılır.

Bitişik halkalı aromatik hidrokarbonlardan bazıları aşağıda gösterilmiştir.

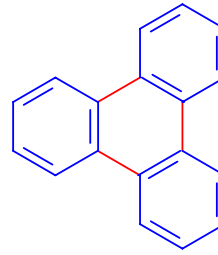




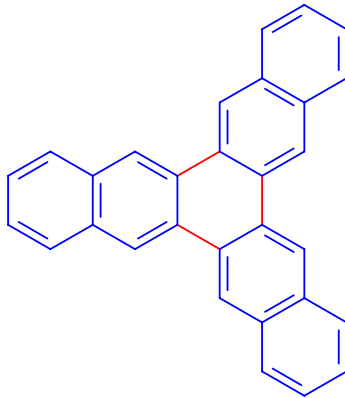
*halkalar aynı düzlemde olmayıp
vida adımı şeklinde dizilmişlerdir*



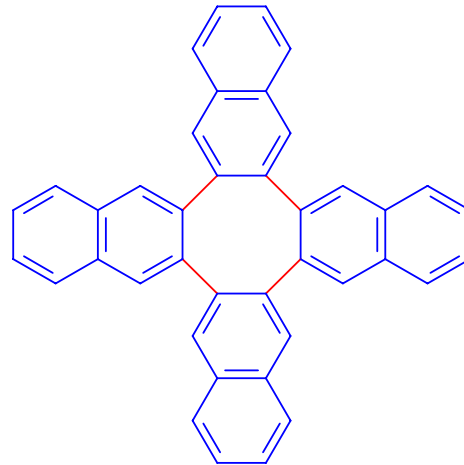
bifenilen



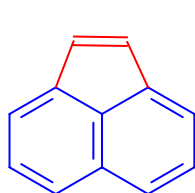
trifenilen



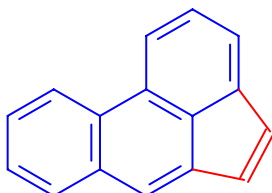
trinaftilen



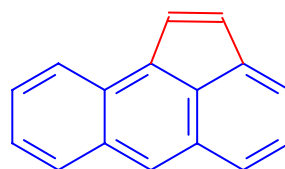
tetranaftilen



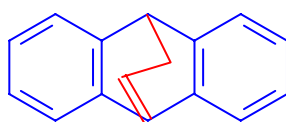
*acenaftilen



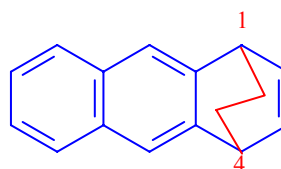
acefenantrilen



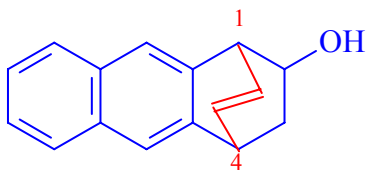
aceantrilen



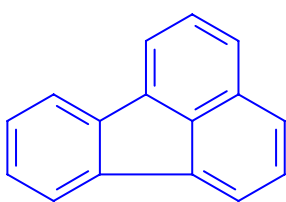
9H-9,10-(etanililiden)antrasen



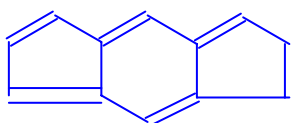
1,4-dihidro-1,4-etanoantrasen



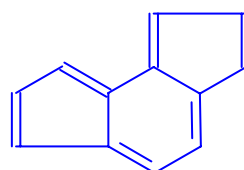
1,2,3,4-tetrahidro-1,4-etenoantrasen-2-ol



fluoranten



s-indasen



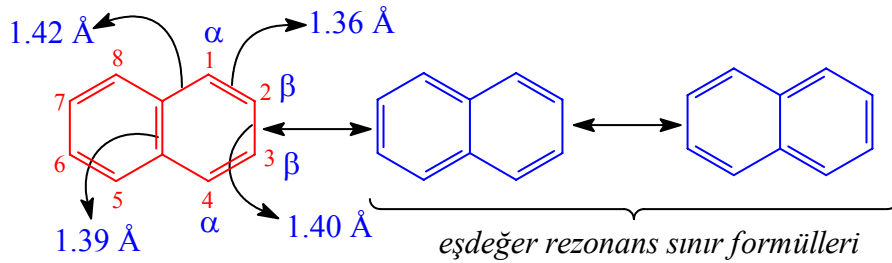
as-indasen

* Naftalin, fenantren ve antrasen hidrokarbonlarına beş üyeli bir halka bitişik ise bu bileşikler *ace-* öneki ve *-ilen* son ekiyle adlandırılırlar.

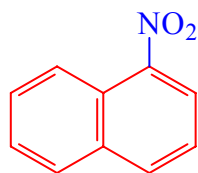
9.2. Bazı Bitişik Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar

9.2.1. Naftalin

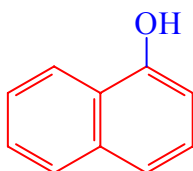
Naftalin erime noktası 80.5 °C olan süblimleşebilen bir katıdır. Özel bir aromatik kokusu vardır ve böcek kaçıracı olarak kullanılır (Kokusu hoş olmadığı için aynı amaçla *p*-diklorbenzen kullanılmaktadır). İki eşdeğer olan üç rezonans yapıya sahiptir. Uzunlukları 1.36 Å, 1.39 Å, 1.40 Å ve 1.42 Å olan dört farklı bağ taşır ve C-C-C bağ açıları yaklaşık 120 ° dir. Rezonans sınır yapıları dikkatlice incelenecek olursa üç rezonans sınır formülünden ikisinde 1 ve 2 nolu karbonlar (veya 3 ve 4 nolu karbonlar) arasında çift bağ olduğu görülebilir. Diğer bağlarda böyle bir durumun gözlenmeyişi bu bağın neden daha kısa olduğunu açıklar. Moleküldeki bağ uzunluklarının eşit olmayışı π -elektronlarının homojen dağılmadığını gösterir. Rezonans enerjisi 60 kcal/mol olan naftalinde halka başına düşen rezonans enerjisi 30 kcal/mol yani benzenin rezonans enerjisinden 6 kcal/mol daha az, dolayısıyla benzenden daha az *aromatiktir*.



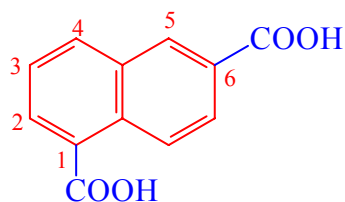
Aşağıda verildiği gibi, naftalin türevi bileşiklerin adlandırılmalarında özel veya yaygın adları yerine naftalin türevi adları kullanılır.



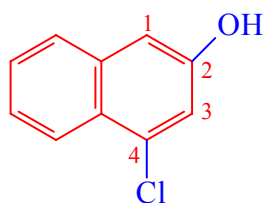
1-nitronaftalin
α-nitronaftalin



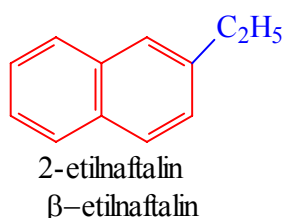
1-naftol
α-naftol
1-hidroksinaftalin



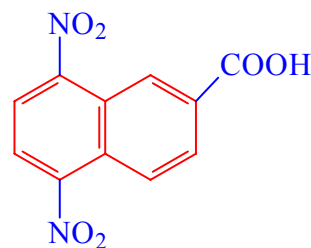
1,6-naftalindikarboksilli asit



4-klor-2-naftol
*1-klor-3-naftol yanlış bir
adlandırmadır. Çünkü -OH
grubu halojenlerden önceliklidir.*



2-etilnaftalin
β-etilnaftalin

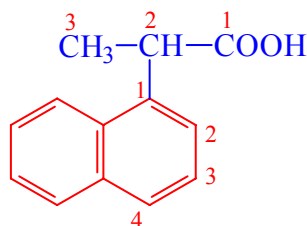


5,8-dinitro-2-naftalindikarboksilli asit

Naftalin halkası süstitüent grup olarak da adlandırılabilir. Naftalinden bir proton çıkarılmasıyla meydana geldiği düşünülen aril grubuna *naftil* grubu denir. Protonun çıktığı yere göre iki naftil grubu oluşabilir; *α-naftil* (1-naftil) ve *β-naftil* (2-naftil).



β-naftilamin

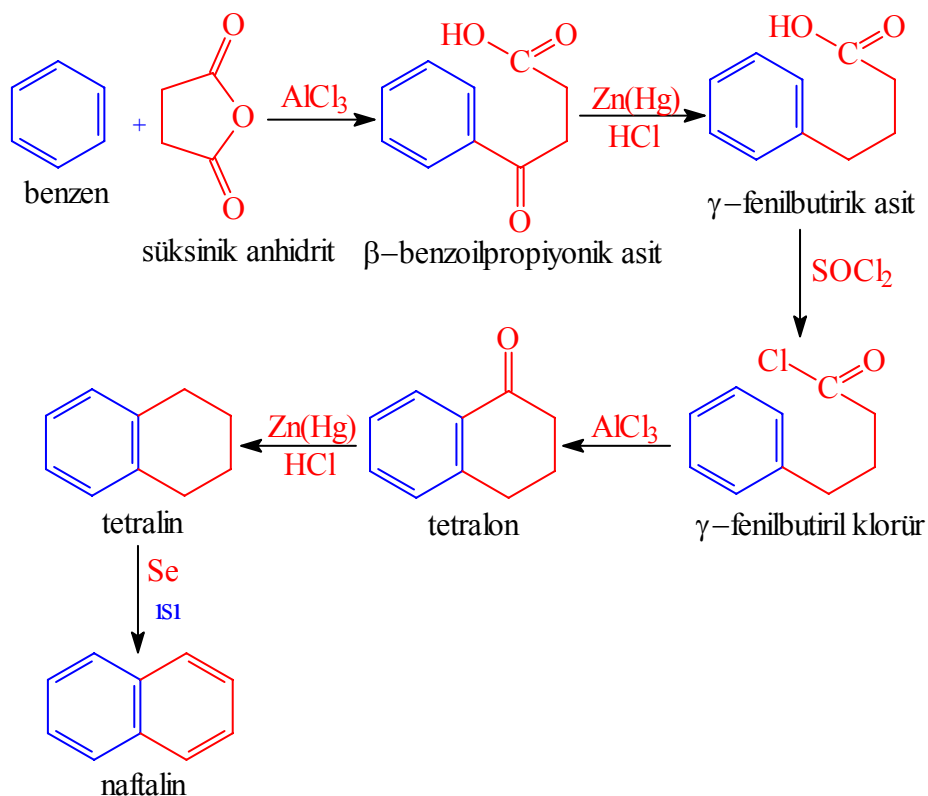


2-(1-naftil)propanoik asit

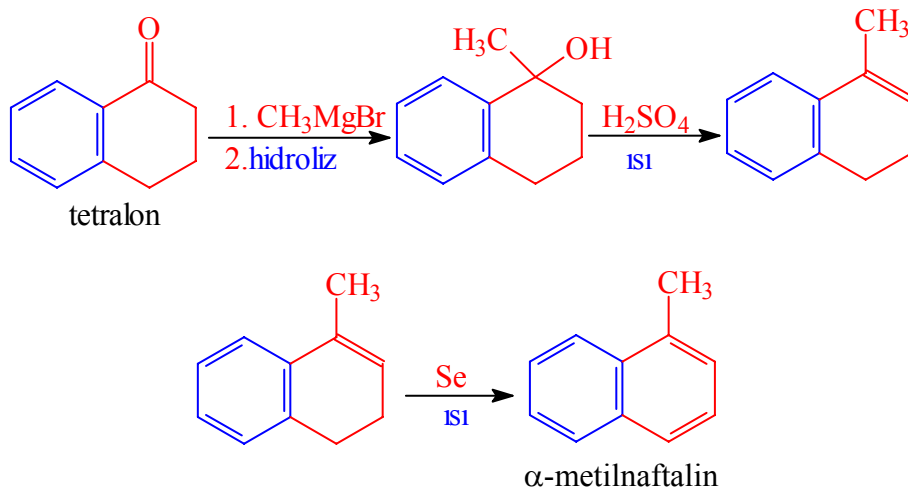
9.2.1.1. Naftalinin Sentezi

Naftalin taş kömürü katranında %5 oranla en çok bulunan bileşiktir. Taş kömürü katranından elde edilebileceği gibi birçok sentez yöntemiyle de sentezlenebilir.

Naftalin *Haworth yöntemiyle* benzen ile süksinik anhidritin reaksiyonundan sentezlenir. Benzenin AlCl_3 katalizörlüğünde süksinik anhidritle reaksiyonu bir *Friedel-Crafts* reaksiyonu olup ilk adımda β -benzoilpropiyonik asit elde edilir. Oluşan bileşiğe *Clemmensen indirgemesi* uygulanınca γ -fenilbutirik aside dönüşür. γ -Fenilbutirik asit önce asit halojenüre sonra *Friedel-Crafts* ve *Clemmensen* reaksiyonlarıyla tetraline dönüştürülür. Tetralinin yükseltgenmesiyle de naftalin elde edilir.



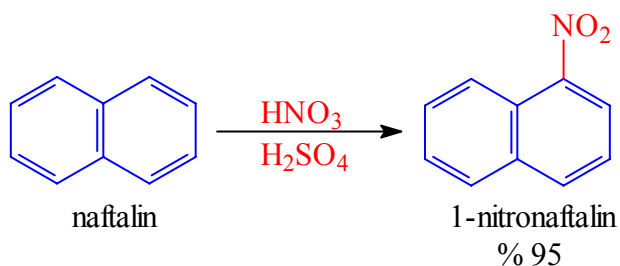
α -Alkilnaftalinlerin elde edilmesi için ara basamakta oluşan tetralon Grignard reaktifiyle etkileştirilir sonra oluşan bileşik yükseltgenir.



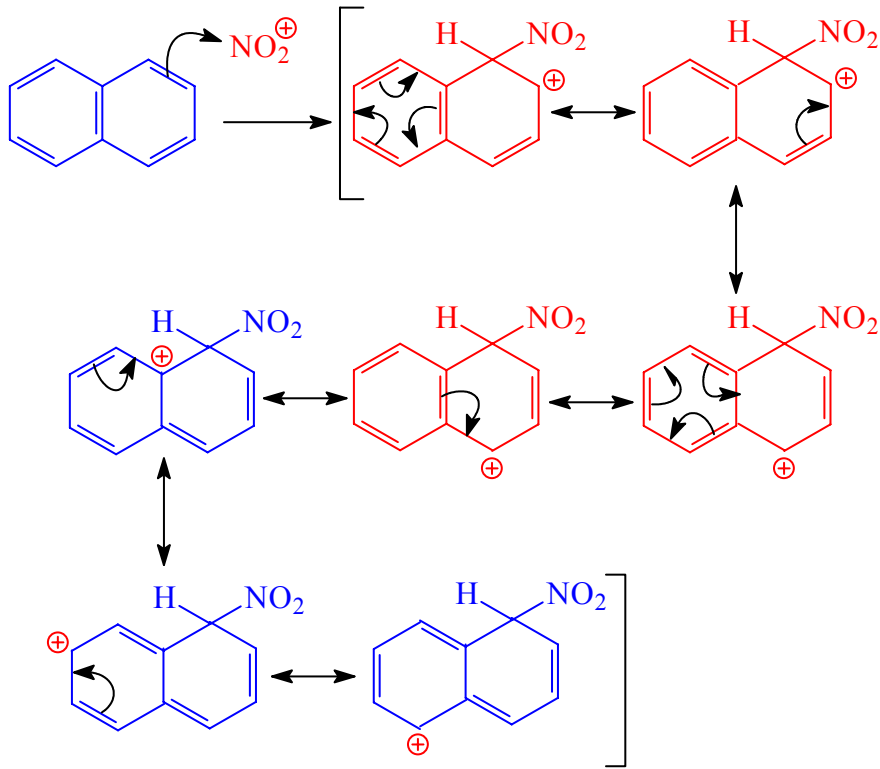
β -Alkilnaftalin elde edilmek istenirse benzen yerine alkilbenzenden çıkılır. Reaksiyonun birinci adımında yapılan Friedel-Crafts Açılması *p*-konumunda gerçekleşir ve reaksiyon yukarıdaki gibi sürdürülür. 1,7-Dialkilnaftalinler ise alkilbenzenlerin reaksiyonundan oluşan tetralondan elde edilebilir (Reaksiyonlarını yazınız).

9.2.1.2. Naftalinin Reaksiyonları

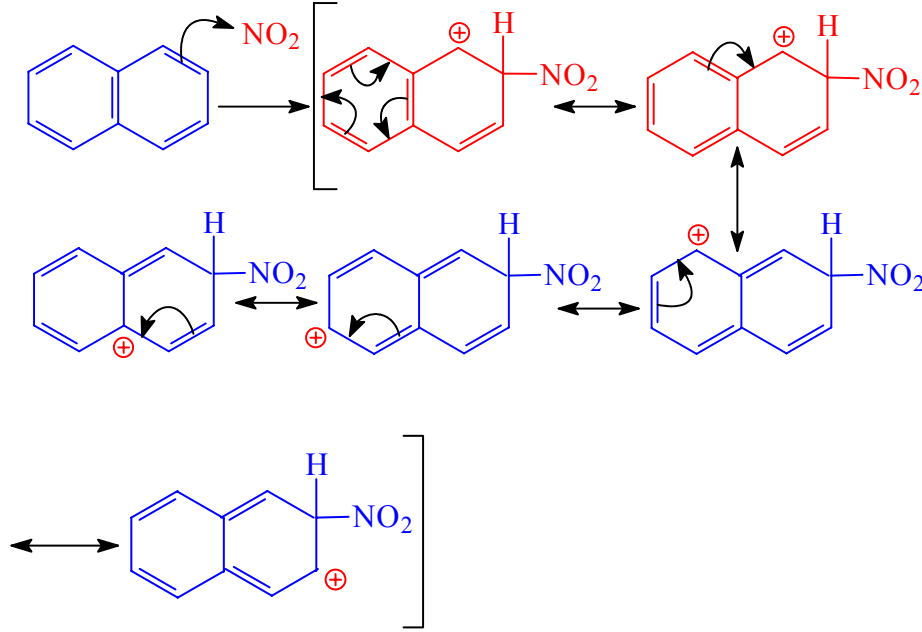
Aromatik bir bileşik olan naftalin, benzen gibi elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarını verir ve süstitüsyon genellikle α -konumunda gerçekleşir.



Reaksiyonun neden β -konumunda değil de α -konumunda gerçekleştiğini anlamak için nitronyum katyonun α -konumuna bağlanmasıyla meydana gelen aril katyonun rezonans yapılarının incelenmesi yararlı olacaktır. Böyle bir katyon için yedi rezonans sınır yapısı yazılabilir. Bu yapılardan dördünde benzen halkası korunur ki bu yapılar benzen halkasının korunmadığı diğer üç yapıya göre daha karardır.

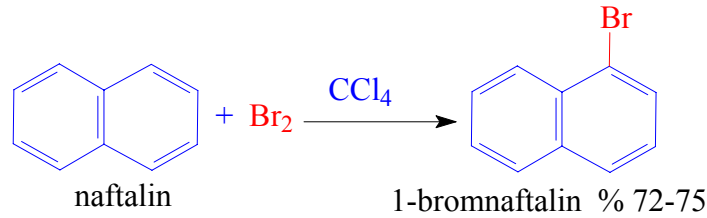


Süstitüsyon β -konumunda gerçekleşmiş olsaydı karbokasyon araürünün için altı rezonans sınır yapısı meydana gelirdi.

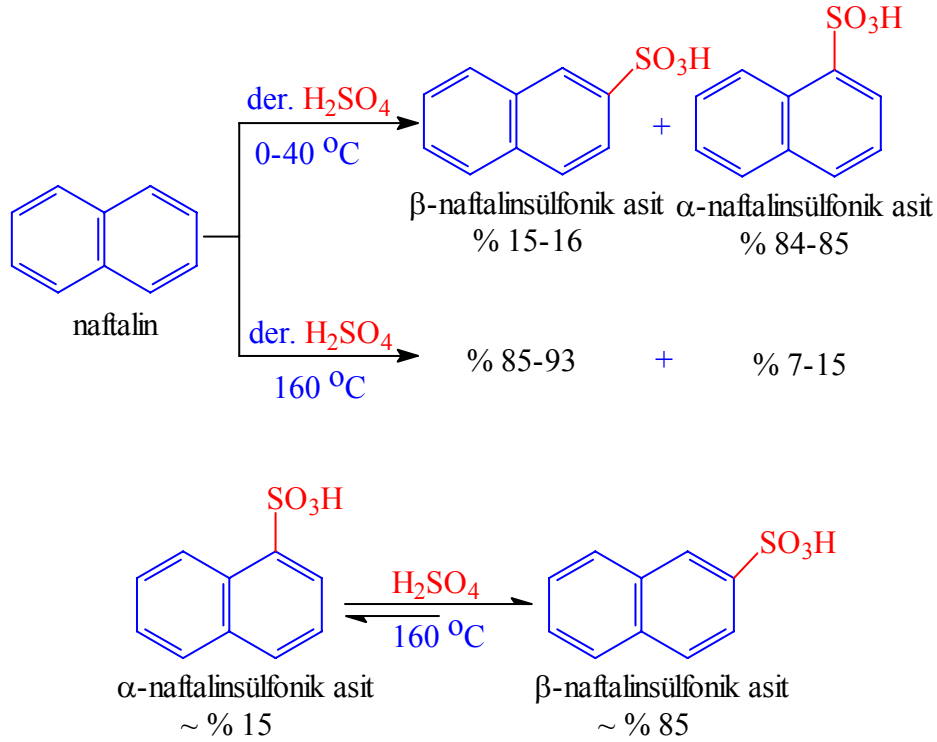


Süstitüentin β -konumuna bağlanmasıyla oluşan karbokasyon için yazılan altı rezonans sınır yapısından yalnız ikisi bozulmamış benzen halkası taşır. Süstitüsyon α -konumunda meydana gelmesi halinde daha kararlı karbokasyon oluştuğu için reaksiyon bu konumda hızlı bir şekilde meydana gelir.

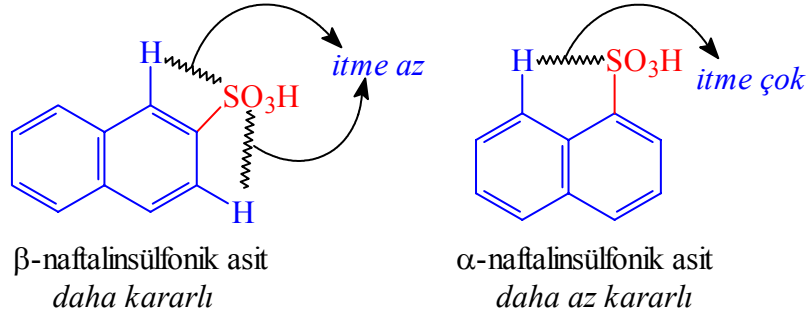
Naftalinin halojenlenmesi, nitrolama reaksiyonunda olduğu gibi, α -konumunda gerçekleşir. Naftalin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı benzene göre çok daha reaktiftir. Örneğin, benzen FeBr_3 katalizörlüğünde bromlandırılırken naftalin, katalizöre ihtiyaç duymadan CCl_4 içerisinde hızlı bir şekilde reaksiyon verir.



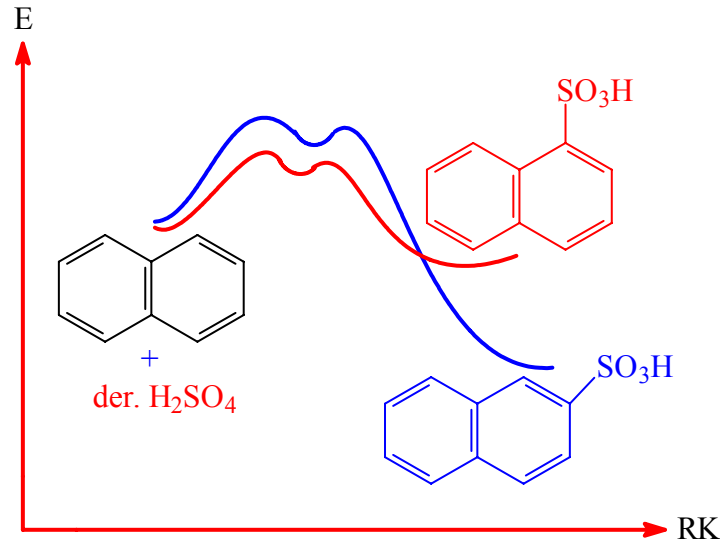
Tersinir bir reaksiyon olan naftalinin sülfolanması, halojenleme ve nitrolandırmadan daha karmaşıktır. Ilımlı şartlarda yapılan sülfolama reaksiyonu anaürün olarak α -naftalinsülfonik asit verirken daha kuvvetli şartlardaki reaksiyonun anaürünü β -naftalinsülfonik asittir. Reaksiyon düşük sıcaklıklarda *kinetik kontrollü* olup ürünlerin oranını hızların oranı belirlerken, yüksek sıcaklıktaki reaksiyon *termodinamik kontrollü*dür ve ürünlerin oranı kararlılıklarıyla belirlenir. Reaksiyonun tersinir olduğu, α -naftalin sülfonik asidin 160 °C de ısıtılması halinde dengede %85 oranında β -naftalinsülfonik asit oluşacak şekilde bir reaksiyon vermesinden de anlaşılabilir.



Düşük sıcaklıkta α -naftalinsülfonik asit daha çok oluşmakla birlikte, bu izomer, $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu ile 8-konumundaki hidrojenin birbirini itmesinden dolayı, β -naftalinsülfonik asitten daha az kararlıdır.



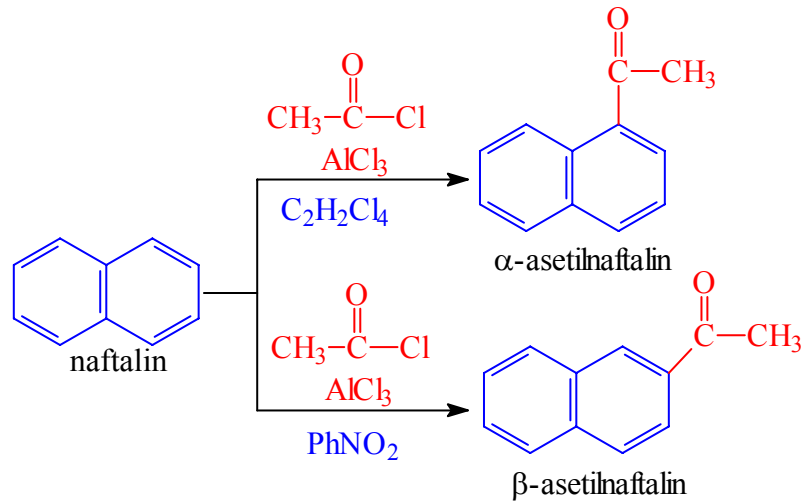
Yüksek sıcaklıkta her iki yöndeki reaksiyonun hızı artar. α -İzomer daha hızlı oluşmasına karşın, geriye daha hızlı döner. β -İzomer daha yavaş oluşur, fakat daha kararlı ve daha düşük enerjili olduğundan daha yavaş bir şekilde geriye döner. Yani β -izomerin olduğu reaksiyonun geri aktivasyon enerjisi yüksek olduğundan geri yönde olan reaksiyon yavaş yürür. Bu yüzden, yüksek sıcaklıkta β -izomerin oranı zamanla artar ve anaürün olur (Şekil 9.2).



Şekil 9.2. Naftalinin sülfolanma enerji grafiği

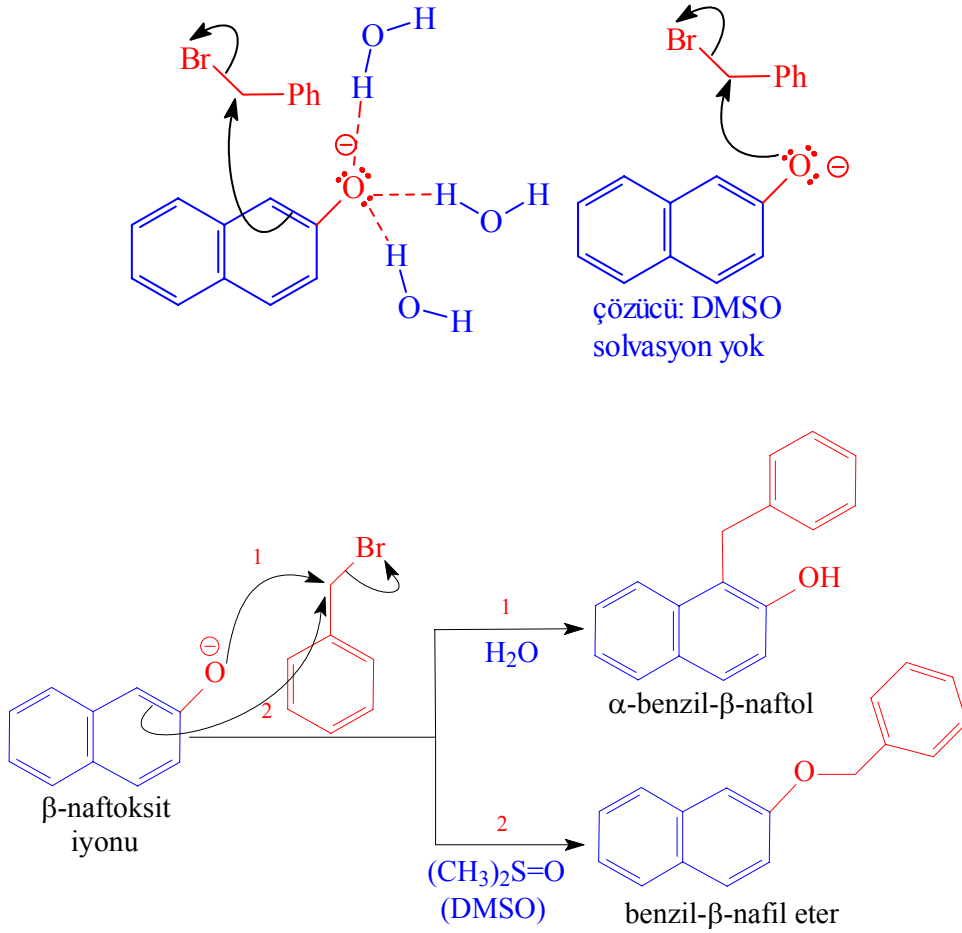
Benzensülfonik asitlerde olduğu gibi, bu bileşiklerin NaOH ile ısıtılmasıyla naftoller elde edilir. 1-naftol ile metil izosiyanatın reaksiyonundan *sevin* olarak adlandırılan bir haşarat ilacı sentezlenir (Reaksiyon denklemlerini yazınız). Bu ilacın üretildiği Bhopal'de (Hindistan) 1984 yılında çok zehirli olan metil izosiyonat ($\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$) kaçağı nedeniyle 1880 den fazla insan ölmüştür.

Naftalinin *Friedel-Crafts* açilleme reaksiyonundan α ve β -izomerlerin karışımı meydana gelir fakat bu izomerlerin ayrılması çok zor olduğundan açıl naftalinlerin sentezinde bu yöntem tercih edilmez. Ancak yinede çözücü değiştirilerek ürünlerden birinin anaürün olarak meydana gelmesi sağlanabilir. Örneğin, naftalinin tetrakloreten ve nitrobenzende yapılan reaksiyonları sırasıyla α - ve β -asetilnaftalin verir.



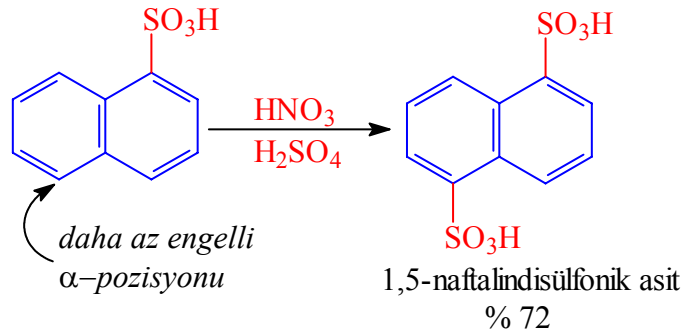
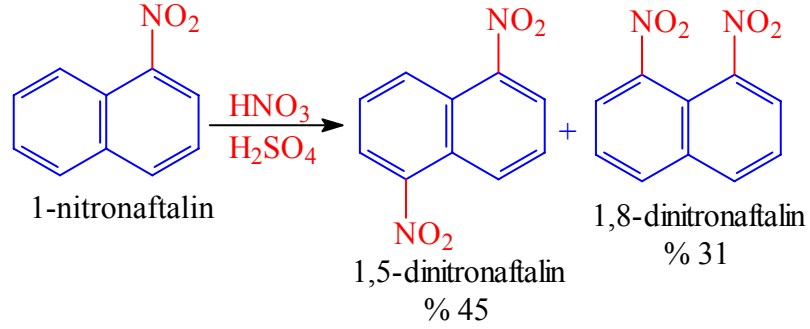
Çözücünün etkili olduğu reaksiyonlardan biri de naftoksit iyonunun benzilhalojenürle reaksiyonudur. β -Naftoksit iyonunun (bazik ortamda β -naftol) benzil bromür ile DMSO içerisindeki reaksiyonundan β -naftil fenil eter elde edilirken sulu ortamda yapılan reaksiyondan α -benzil- β -naftol elde edilir. Farklı ürünler oluşması, naftoksit iyonunun çözücü molekülleriyle etkileşmesiyle ilgilidir. Sulu ortamda naftoksit iyonu su ile hidrojen bağı yaptığından, çözücü kafesinden kurtulup nükleofil olarak etki edemez. O^- nin halka ile rezonansı π -sisteminin nükleofil olarak davranmasına yardımcı olur. DMSO de yapılan reaksiyonda ise çözücü molekülleri hidrojen bağı

yapamadığından fenoksit iyonu serbest kalır ve nükleofil olarak etkiyerek eter oluşturur.

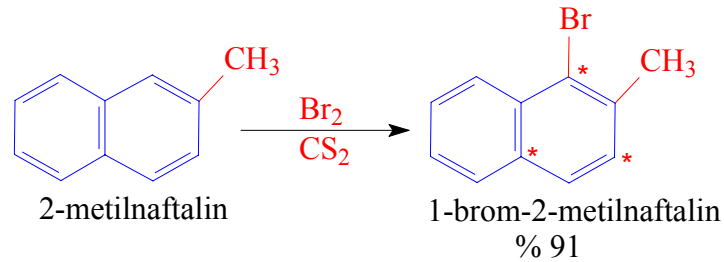


Süstitüe naftalinlerde gerçekleştirilecek olan yeni süstitüsyon reaksiyonları, her zaman süstitüe benzenlerin reaksiyonlarıyla paralel olmayabilir. Bu reaksiyonlarda gözlenen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

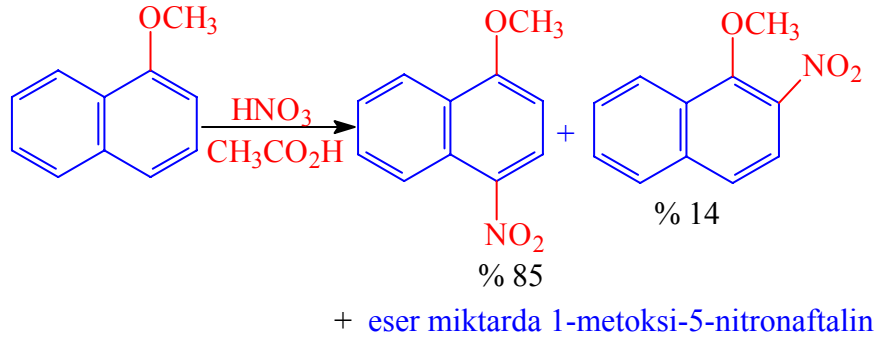
- i. Naftalindeki halkalardan biri $-\text{NO}_2$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi deaktive edici bir grup taşıyorsa süstitüsyon süstitüent taşımayan halkanın α -konumlarında gerçekleşir.



- ii. Naftalindeki halkalardan biri $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ gibi halkayı aktifleştirici bir grup taşıyorsa süstitüsyon süstitüent taşıyan halkanın *o*- ve *p*-konumlarında meydana gelir.

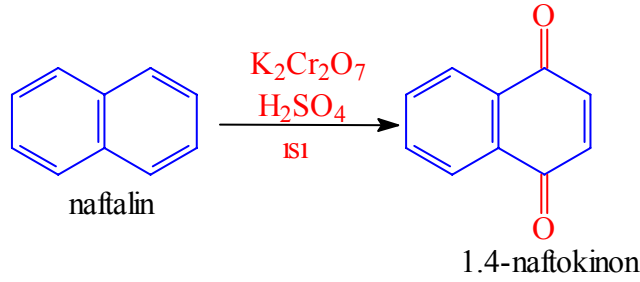


* *para* konumu dolu olduğundan reaksiyon *orto* konumunda meydana gelir. İki *orto* konumundan daha kararlı karbokatyon oluşturan α -süstitüsyon tercih edilir.

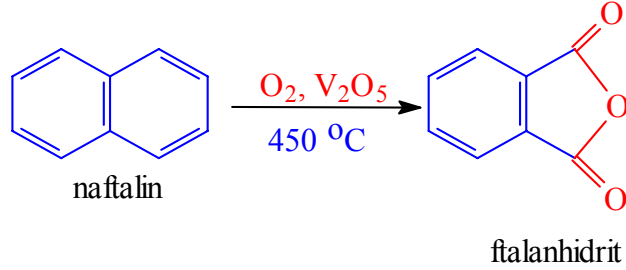


Naftalin ve diğer bitişik halkalı aromatik bileşikler benzene göre daha kolay yükseltgenirler. Bunun nedeni, reaksiyonun bir tek halkada meydana gelmesi ve gerek araürünlerde gerekse ürünlerde bir ya da daha çok benzen halkasının değişmeden kalmasıdır. Çok halkalı bir bileşiğin halkalarından birinin aromatikliğini bozmak benzeninkine göre daha az enerji ister (aromatik halkalardan en yüksek rezonans enerjisine sahip olan benzen halkasıdır).

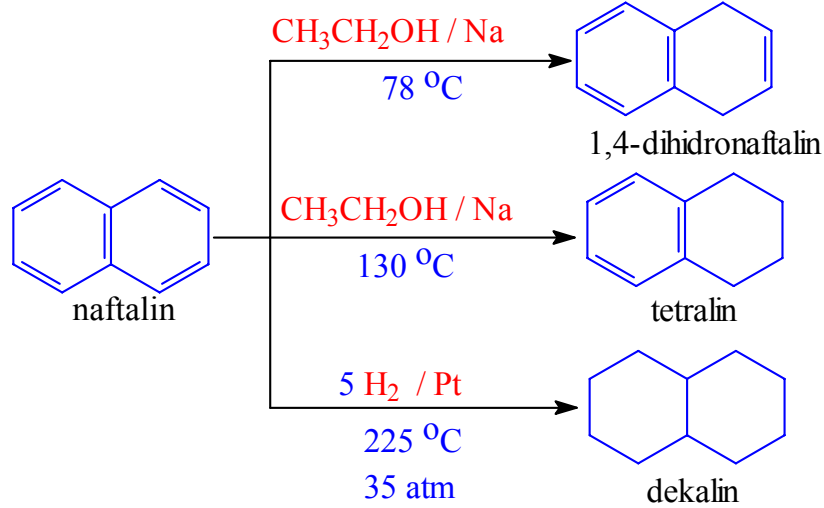
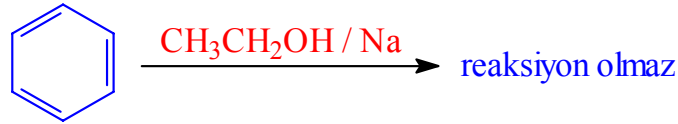
Naftalin $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ veya CrO_3-CH_3COOH ortamında ısıtılırsa 1,4-naftokinona yükseltgenir.



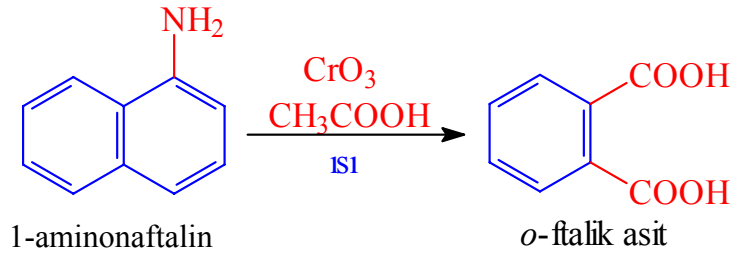
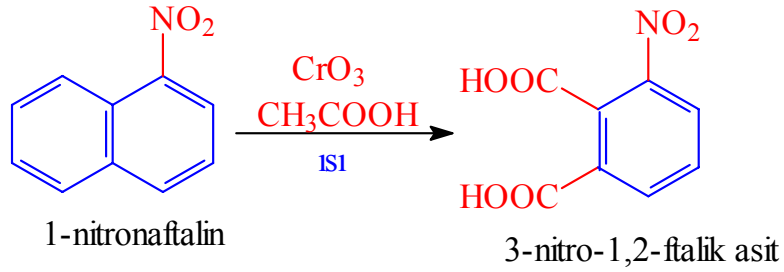
Naftalin hava oksijeni ile 450 °C de ısıtıldığında ftalanhidrite dönüşür. Birçok endüstriyel maddenin üretiminde kullanılan ftalanhidrit bu yöntemle sentezlenir.



Bitişik halkalı bileşikler normal sıcaklıklarda bile kısmen hidrojenlenebilirler. Benzen alkollü ortamda metalik sodyumla indirgenemez fakat naftalin indirgenir. Benzenin indirgenmesinde olduğu gibi, naftalinin de tamamen hidrojenlenmesi zordur ve yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir.

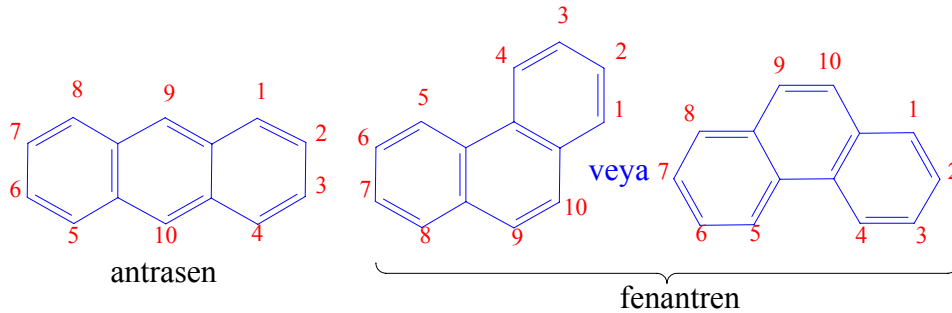


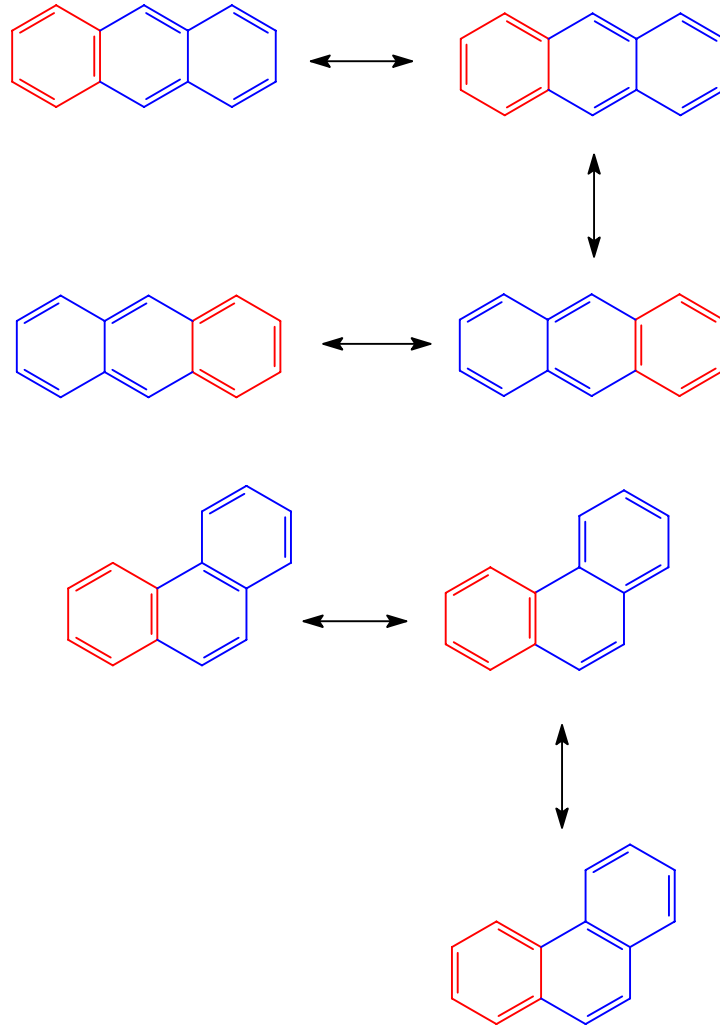
Naftalindeki halkalar eşdeğer değilse, elektrofilik saldırı elektronca daha zengin olan halkaya gerçekleşeceğinden, yükseltgenme elektronca daha zengin olan halkada olur.



9.2.2. Antrasen ve Fenantren

Üç benzen halkasının bitişmesiyle oluşan bileşikler *antrasen* ve *fenantren*dir. Bitişme düz ise oluşan bileşik antrasen, açılı ise fenantrendir. Aromatik özelliğe sahip olan bu iki bileşik için yazılabilecek rezonans sınır yapıları ve bileşiklerde konumların numaralandırılması aşağıda gösterilmiştir. Antrasenin yanma enerjisinden hesaplanan rezonans enerjisi 82 kcal / mol, fenantrenin ise 92 kcal / mol dür.

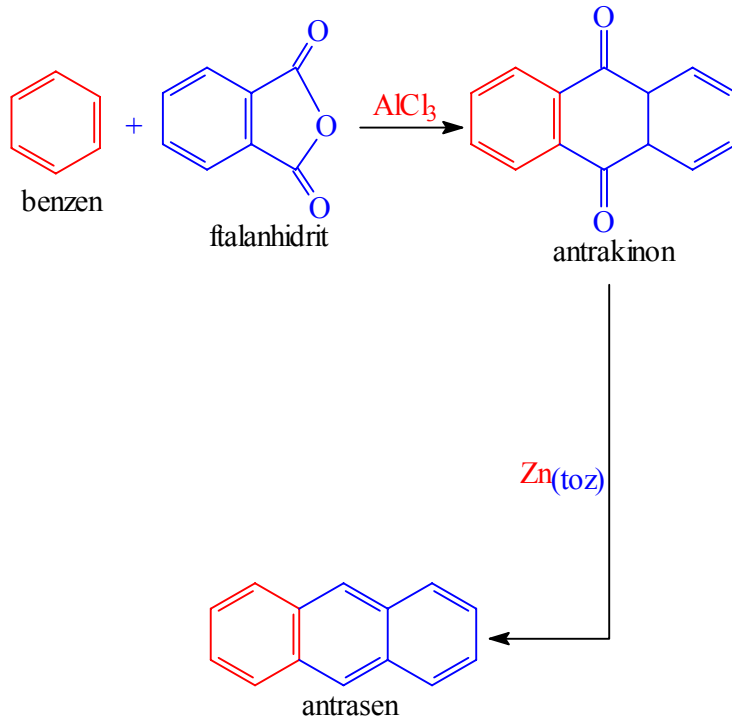




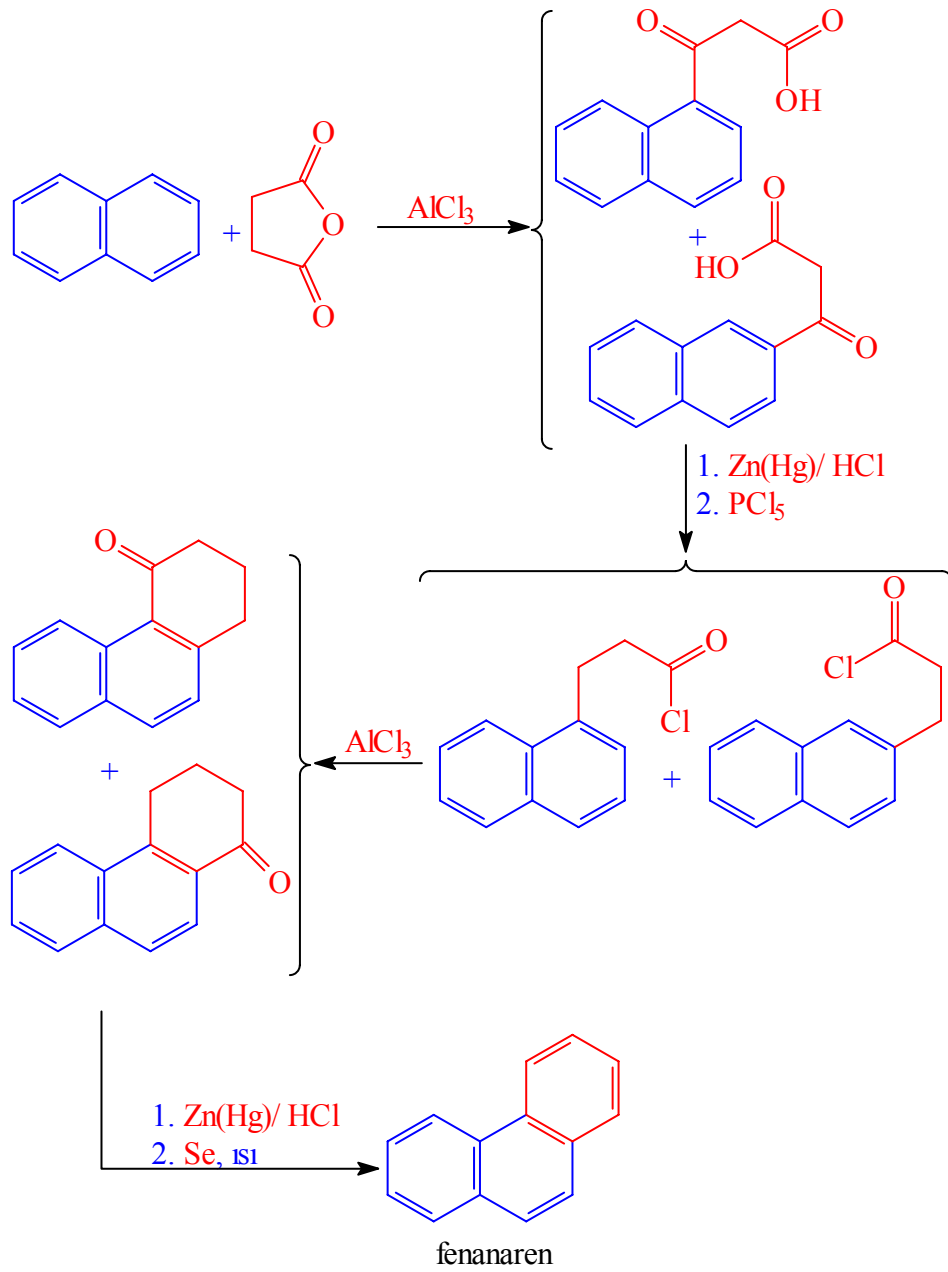
Antrasen ve fenantren taş kömürü katranında bulunan bileşiklerdir. Fiziksel özellikleri farklılıklarından ayrılabilirler. Antrasen, erime noktası 216 °C renksiz kristaller halinde olup mavi floresans verir. Fenantren erime noktası 99 °C olup benzendeki çözeltisi mavi floresans gösterir. Bu bileşiklerin sentezi için birçok halka kapanma reaksiyonundan faydalanılabilir. Aşağıda Friedel-Crafts reaksiyonuyla antrasen, Haworth ve diğer birkaç yöntemle fenantren sentezi verilmiştir.

9.2.2.1. Antrasen ve Fenantrenin Sentezi

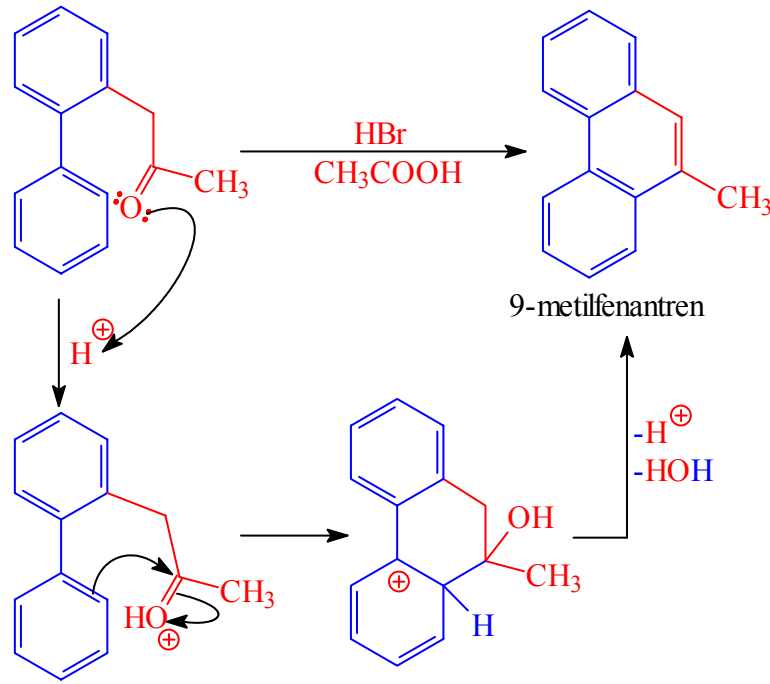
Antrasenin sentezi için benzen ile ftalanhidrit bir Friedel-Crafts reaksiyonu ile *antrakınon* oluşturur. Antrakınonun çinko tozuyla indirgenmesi antraseni verir.



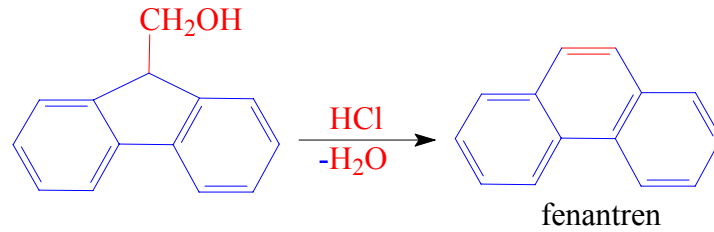
Haworth yöntemiyle fenantrenin sentezinin ilk basamağında, naftalin ile süksinik anhidrit arasında gerçekleştirilen Friedel-Crafts reaksiyonu ile α - ve β -naftoil propiyonik asitler oluşur. Oluşan asitlerin ayrılmasına gerek yoktur, çünkü her iki bileşikle devam ettirilen reaksiyonlardan aynı ürün elde edilir.

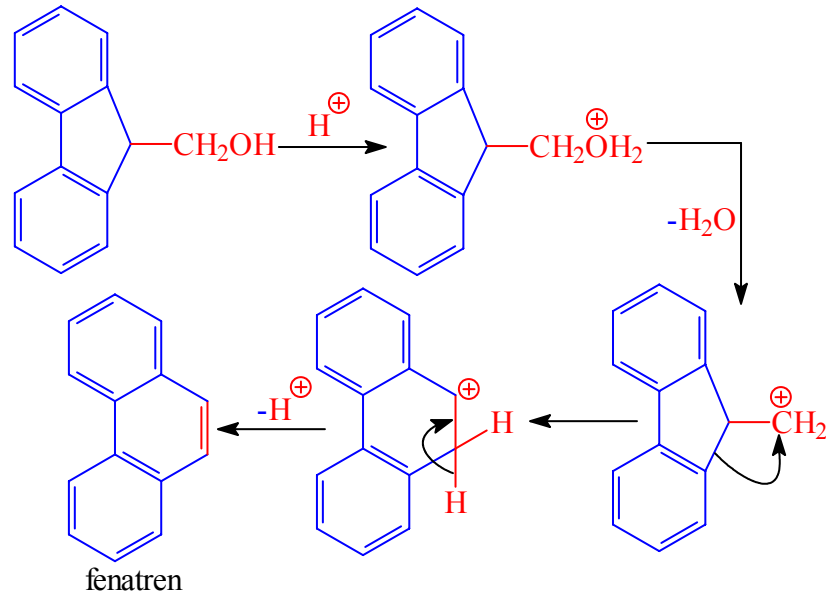


Pek çok aromatik bileşik *Bradsher* veya *Aromatik Siklodehidrasyon reaksiyonu* olarak bilinen reaksiyonlarla sentezlenmiştir. 9-Metilfenantren bu yöntemle aşağıdaki gibi sentezlenir. Reaksiyonda arenyum iyonu araürün olup son basamak alkolün dehidrasyonunu içerir.

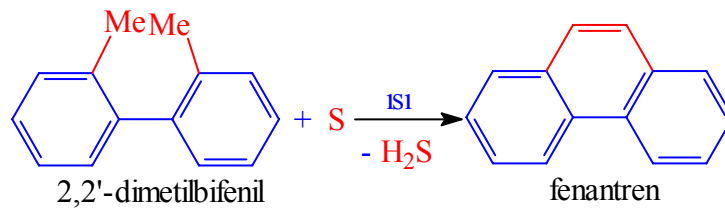
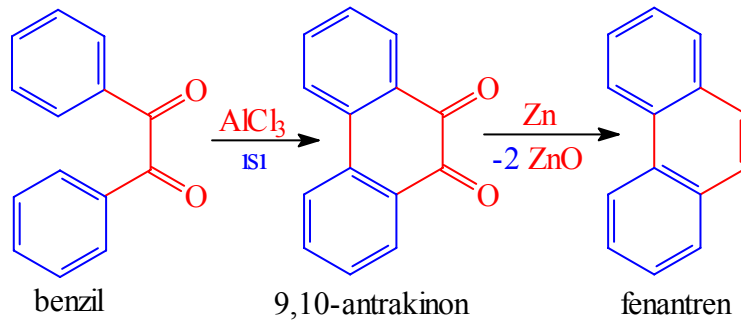


Fenantren asidik ortamda bir halka genişlemesi reaksiyonuyla da sentezlenebilir. Reaksiyonda önce bir alkil kasyon meydana gelir. Sonra halka genişlemesiyle fenantren elde edilir.



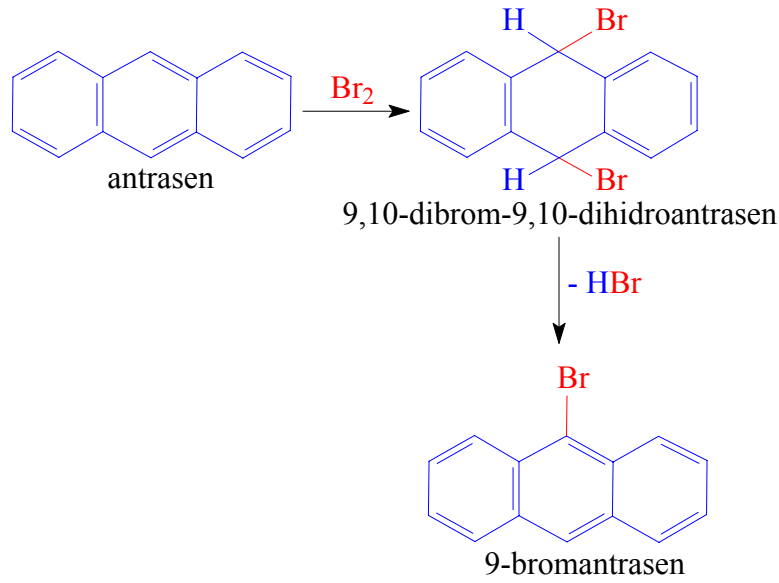


Fenantren, benzilden AlCl_3 katalizörlüğünde 120°C de elde edilen antrakininonun çinko tozuyla ya da 2,2'-dimetilbifenilin elementel kükürt ile ısıtılmasıyla sentezlenebilir.

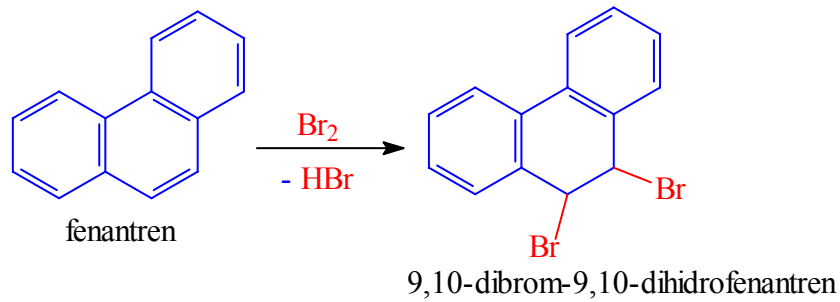


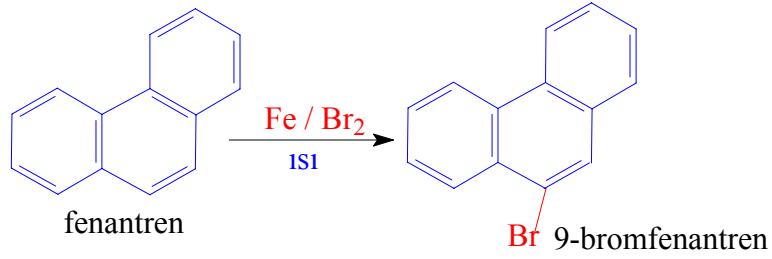
9.2.2.2. Antrasen ve Fenantrenin Reaksiyonları

Antrasen, soğukta klor veya bromla 9 ve 10. karbonlarında bir katılma reaksiyonu verir. Oluşan katılma bileşiği ısıtılırsa HX ayrılır ve 9-halojenoantrasen meydana gelir.

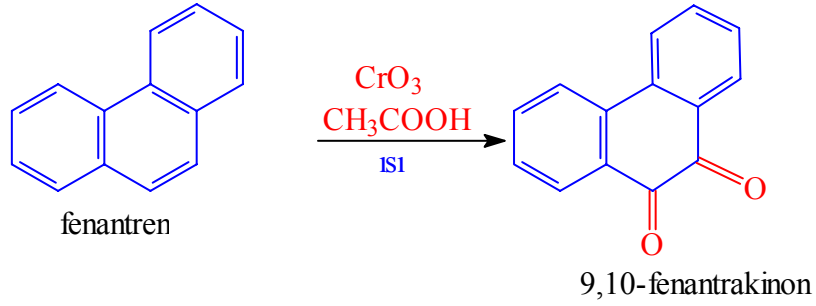
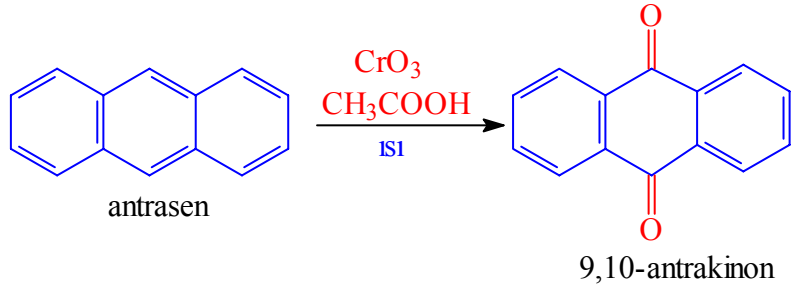


Fenantrenin 9 ve 10. karbonlar arasındaki bağ, çift bağ karakterli bir bağdır. Bu yüzden halojenlerle kolayca katılma reaksiyonu verir. Eğer süstitüsyon ürünü elde edilmek istenirse reaksiyon Lewis asidi katalizörlüğünde yapılır.





Hem antrasen hem de fenantrenin yükseltgenme reaksiyonları öncelikle 9 ve 10. karbonlarda gerçekleşir.

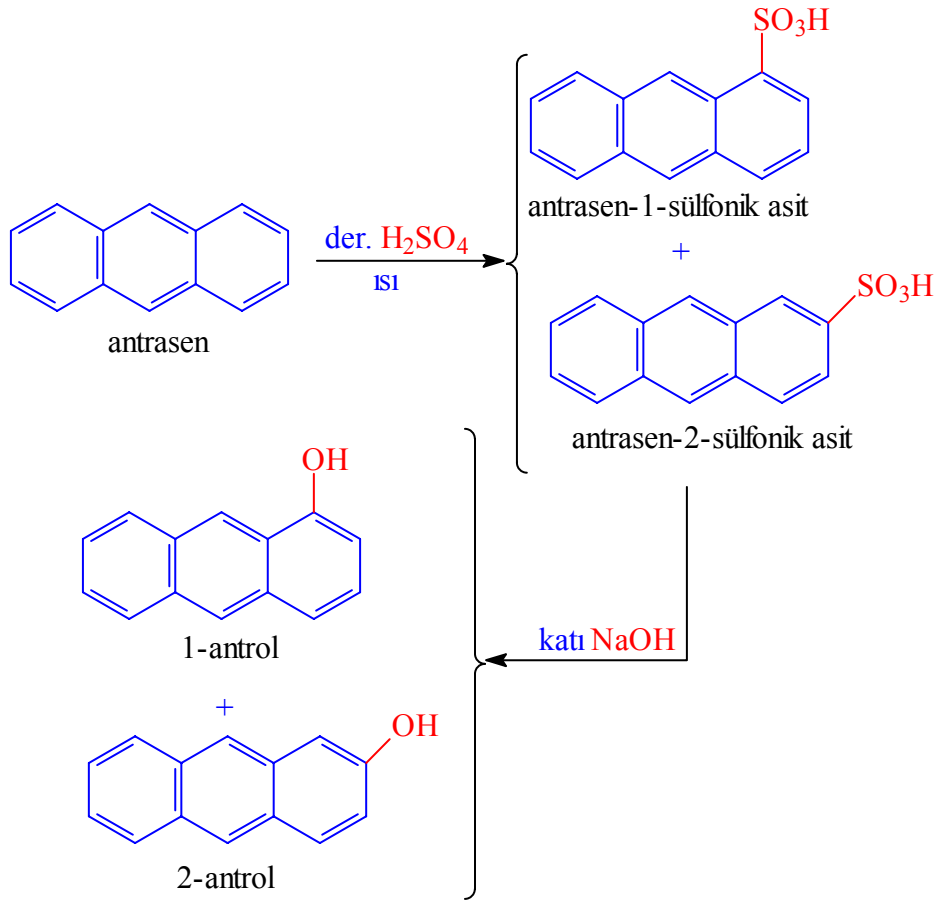


Daha kuvvetli şartlarda yapılan yükseltgenme reaksiyonu ftalik anhidrit verir.

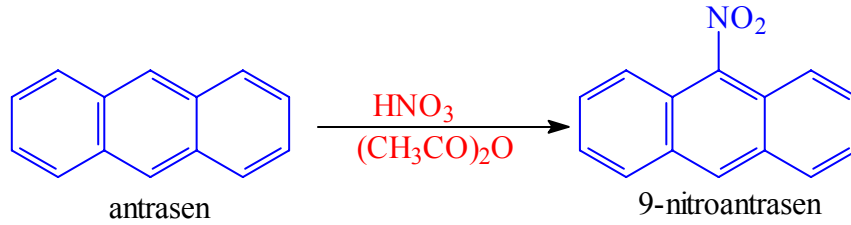
Naftalinde olduğu gibi, antrasen amil alkol içerisinde metalik sodyumla indirgenirse 9,10-dihidroantrasene dönüşür. Metal katalizörlüğünde indirgenmelerde ise şartlara bağlı olarak tetrahydro,

oktahidro ve perhidroantrasen (tüm halkalar indirgenmiş) elde edilir. Fenantren de benzer şekilde indirgenir.

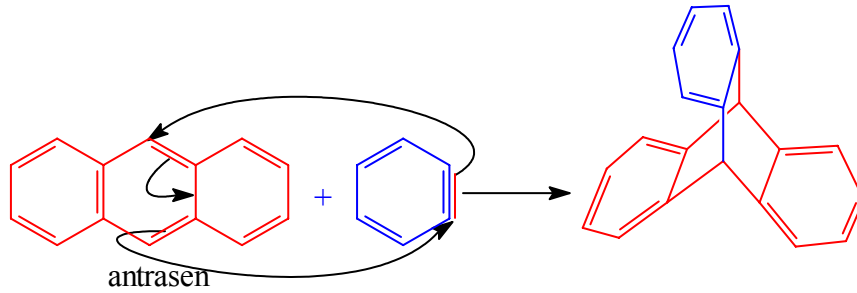
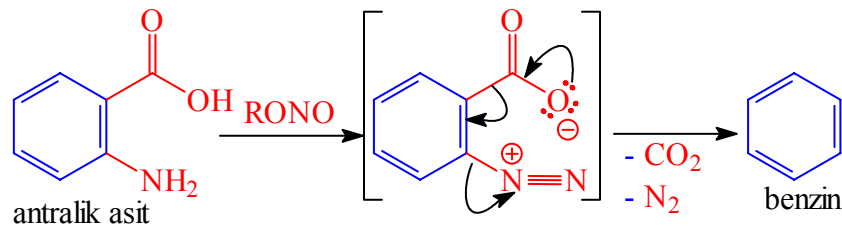
Antrasen, düşük sıcaklıkta 1 nolu karbondan, yüksek sıcaklıkta 2 nolu karbondan sülfolanır. Bu bileşiklerin katı NaOH ile ısıtılmasıyla 1- ve 2-antroller elde edilir.



Nitrik asit ve sülfürik asit karışımında kinona yükseltgenen antraseni nitrolamak için asetikanhidrit nitrik asit karışımı kullanılır.



Antrasen, benzinin yakalanmasında önemli bir reaktif rolü oynar. Benzin elde etmenin en kolay yolu antranilik asidin diazolanması ve oluşan diazoniyum tuzundan N_2 uzaklaştırılmasıdır. Ortamda bulunan antrasen oluşturulan benzini *Diels-Alder* katılma reaksiyonu ile yakalar.

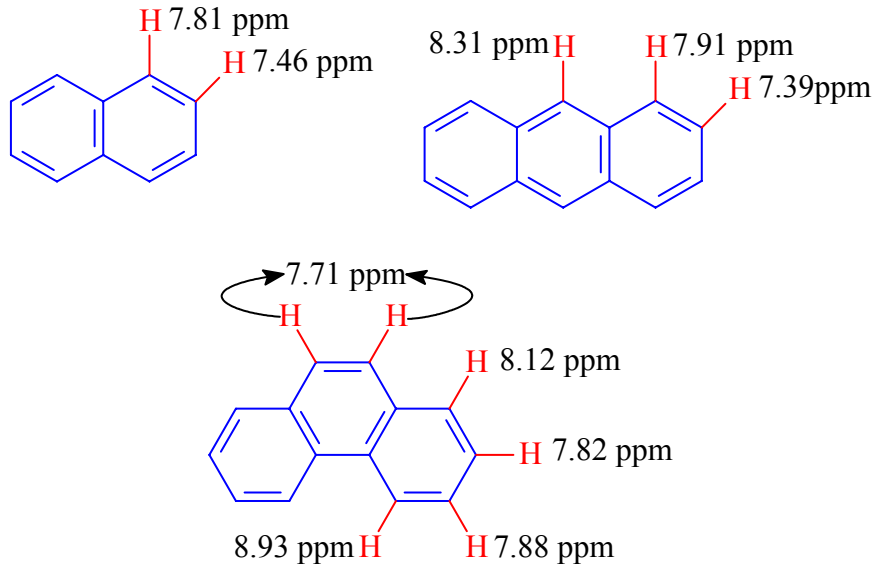


Fenantrenin Friedel-Crafts açılmesi ve nitrolanması daha çok 3-konumunda olur (Reaksiyonlarını yazınız).

9.3. Bitişik halkalı bileşiklerin spektroskopik özellikleri

9.3.1. NMR Spektrumları

Bitişik halkalı bileşiklerden naftalindeki protonlar iki aromatik halka akımından farklı şekillerde etkilendiğinden aynı yerde rezonansa gelmezler. α -protonu her iki halkanın etkisiyle biraz daha aşağı alanda absorpsiyon yapar. Benzer sebepten dolayı antrasen ve fenantrendeki protonlar da farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptirler.

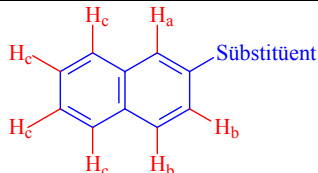


9.3.2. IR Spektrumları

Mononükleer aromatik hidrokarbonların IR spektrumlarına benzer spektruma sahip olan polinükleer aromatik hidrokarbonlar üç bölgede karakteristik absorpsiyon yaparlar. Aşağıda, polinükleer aromatik hidrokarbonlardan naftalinin IR spektrumundaki bazı farklılıklar bu sınıf bileşikler için örnek olarak incelenmiştir.

Bu bileşiklerin aromatik C–H gerilme ve iskelet titreşim absorpsiyonları, mononükleer aromatik hidrokarbonlarla aynı bölgede görülür. Polinükleer aromatik hidrokarbonların en karakteristik absorpsiyonu $900\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen düzlem dışı C–H eğilme titreşimleridir. Bu absorpsiyonlar halkadaki komşu hidrojen atomları sayısı hakkında bilgi verirler. β -süstitüenaftalinlerin çoğunda düzlem dışı C–H eğilme titreşiminden dolayı üç absorpsiyon meydana gelir. Bu absorpsiyonlardan biri izole H-atomundan (H_a), biri komşu iki H-atomundan (H_b) ve diğeri aynı halka üzerinde bulunan komşu dört H-atomundan (H_c) ileri gelen absorpsiyonlardır (Tablo 9.1).

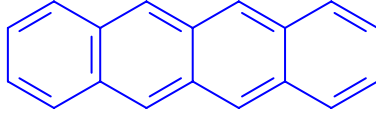
Tablo 9.1. β -Süstitüenaftalinin karakteristik düzlem dışı C – H eğilme titreşimleri

H-atomları	Absorpsiyon Bölgesi (cm^{-1})	
İzole H (H_a)	862 –835	
Komşu iki H (H_b)	835 –805	
Komşu dört H (H_c)	760 - 735	

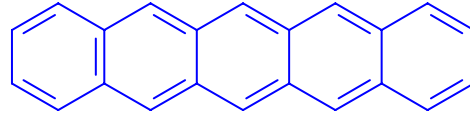
α -Süstitüenaftalinlerde izole H ve komşu iki H absorpsiyonu yerine üç hidrojen atomunun absorpsiyonu $810\text{--}785\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Bu absorpsiyonlara ilave olarak halkanın eğilme titreşimlerinden dolayı ilave bandlar da görülebilir.

9.3.3. UV-VIS Spektrumları

Bitişik halkalı aromatik bileşiklerde bitişik halka sayısı attıkça absorpsiyon bandları kırmızıya kayar. Absorpsiyonun görünür bölgeye kadar kaymasından dolayı *asen* serisinin bazı üyeleri renklenir. Örneğin; naftasen (tetrasen) sarı, pentasen mavi renklidir (Tablo 9.2 ve Şekil 9.3).



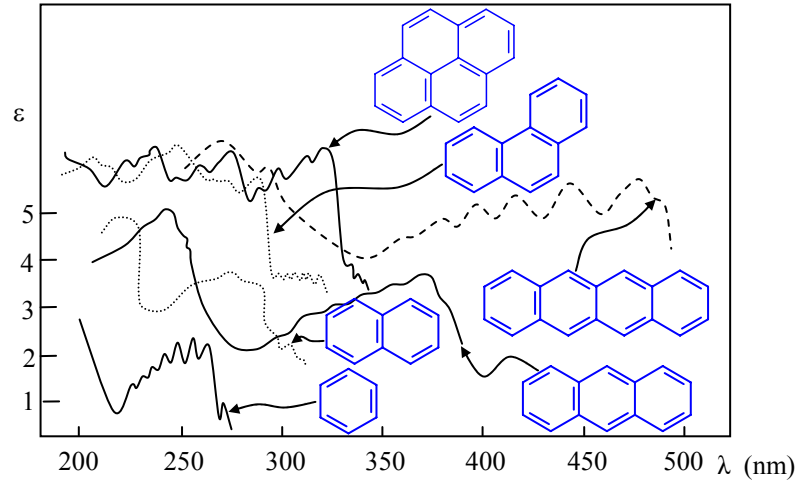
naftasen
sarı



pentasen
mavi

Tablo 9.2. Polinükleer aromatik hidrokarbonların UV-VIS absorpsiyonları

Bileşik	E ₁ -Bandı		E ₂ -Bandı		B-Bandı	
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
Benzen	184	60 000	204	7 900	256	200
Naftalin	221	133 000	286	9 300	312	289
Antrasen	256	180 000	375	9 000	E ₂ bandının altında	
Fenantren	252	50 000	295	13 000	330	250
Piren	240	89 000	334	50 000	352	630
Krisen	268	141 000	320	13 000	360	630
Naftasen	-	-	473	11 000	E ₂ bandının altında	
Pentasen	-	-	580	12 600	E ₂ bandının altında	



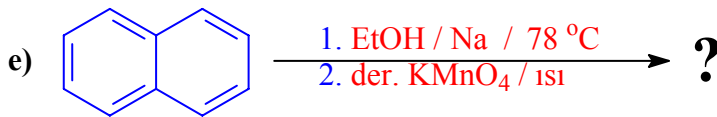
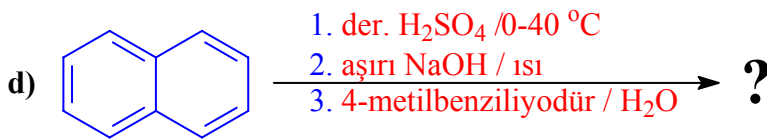
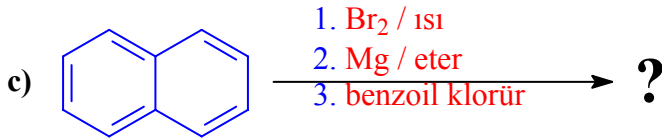
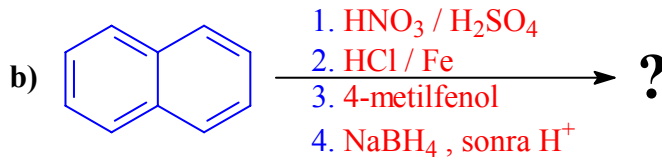
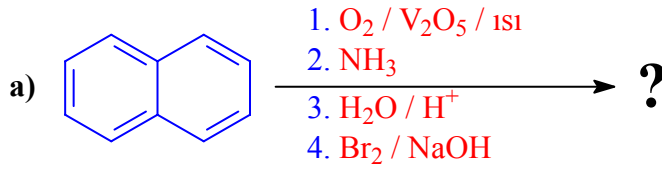
Şekil 9.3. Bazı polinükleer aromatik hidrokarbonların UV – VIS spektrumları

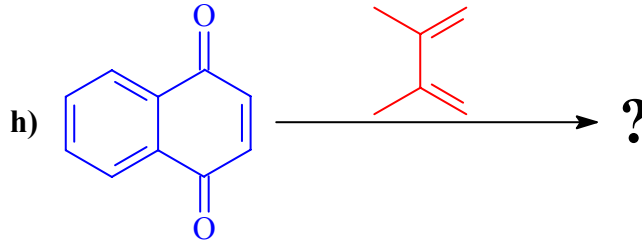
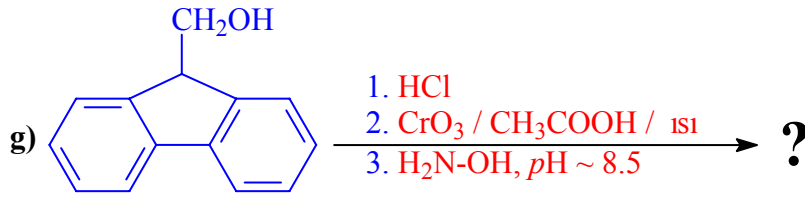
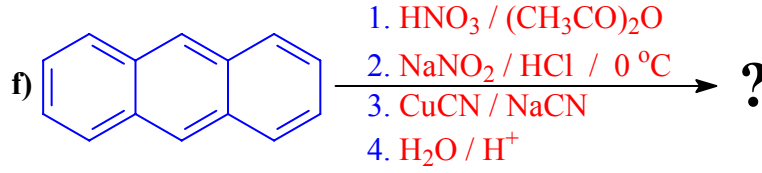
Problemler

Problem 9.1. 1-Metilnaftalin aşağıdaki reaktiflerle etkileştirilirse hangi bileşikler oluşur?

- a) derişik HNO_3 b) H_2SO_4 , 40 °C c) NBS, CCl_4 , hv
 d) Br_2 , CCl_4 e) $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl} / \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Problem 9.2. Aşağıda verilen reaksiyonlardan hangi ürünler oluşur?





Problem 9.3. Naftalin ve gerekl diğer reaktifleri kullanarak aşağıdaki bileşikleri sentezleyiniz.

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| a) 1-klor-4-nitronaftalin | b) 1-naftalinkarboksilik asit |
| c) 2-(1-naftil)etanol | d) 1-naftilasetat |
| e) 1-brom-4-klornaftalin | f) 1,4- naftalindiamin |
| g) 5-amino-1-naftalinsülfonik asit | |

Problem 9.4. 1,6-dimetilnaftalinin bromlanması sonucu bromlama naftalin halkasında meydana geli ve üç izomerik monobromlama ürünü oluşur. Ürünlerinden ikisinin verimi yüksek fakat diğri düşük verimle meydana gelmektedir. Oluşan izomerleri yazarak ürün dağılımının farklı oluşunu açıklayınız.

Problem 9.5. Karbokatyon araürünün rezonans yapısını dikkate alarak antrasenin hangi konumlarda bromlanabileceğini izah ediniz.