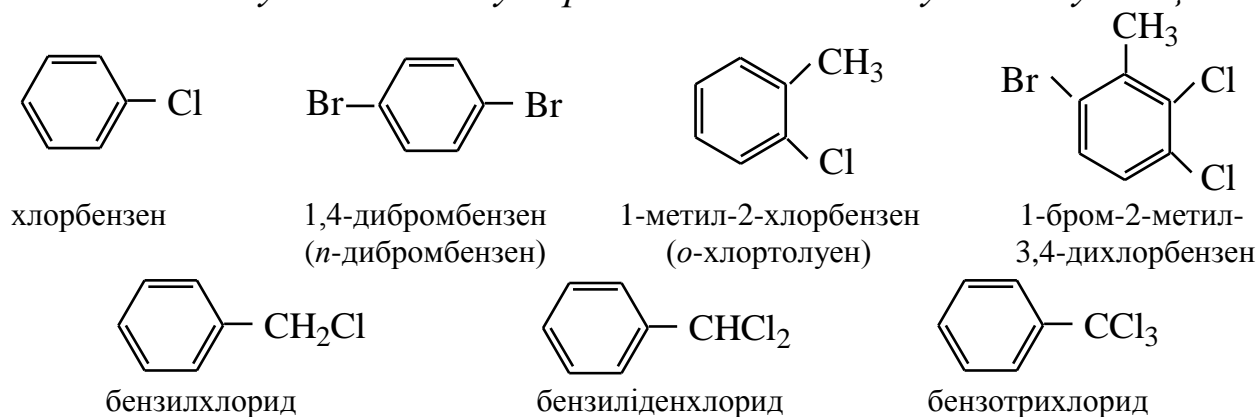


## ЛЕКЦІЯ №20

### РОЗДІЛ 23. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Ароматичні галогенопохідні поділяються на дві великі групи: 1 – з галогеном у бензеновому ядрі й 2 – з галогеном у бічному ланцюзі:



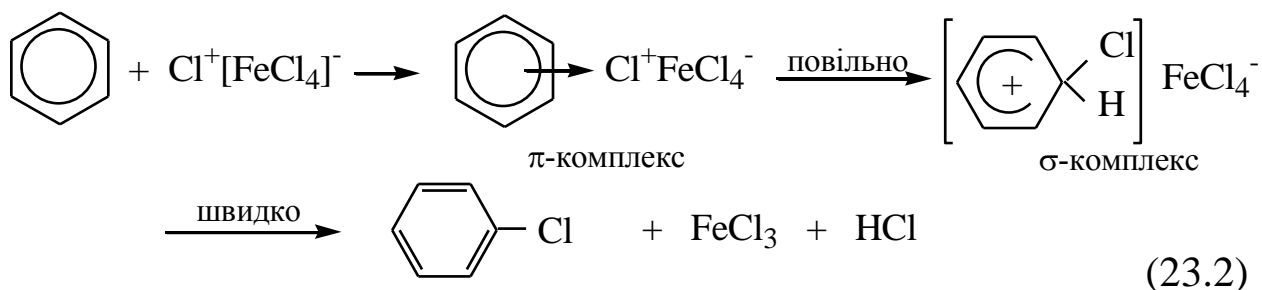
Ізомерія ароматичних галогенопохідних пов'язана з положенням атома (атомів) галогену в ядрі або бічному ланцюзі.

#### 23.1 Способи одержання

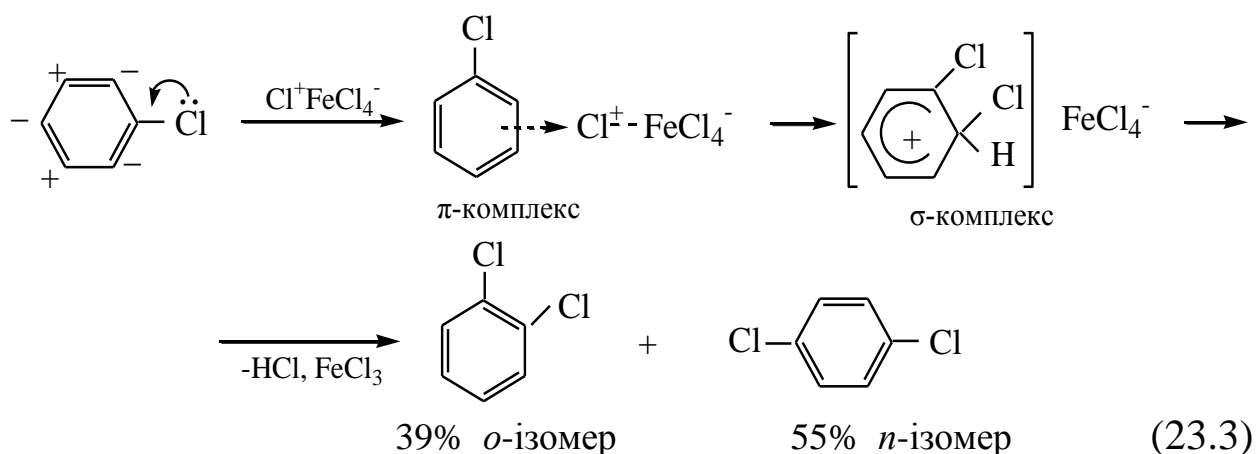
Залежно від умов проведення процесу, існують три різновиди способів отримання галогенопохідних ароматичних вуглеводнів.

**1. Приєднання галогену за подвійним зв'язком бензенового кільця (розділ 4.1).**

**2. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бензеновому кільці (SE).** У присутності каталізаторів кислот Льюїса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  тощо) проходить утворення електрофільного реагенту:

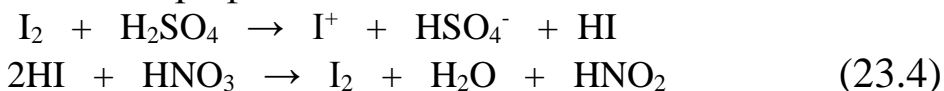


Під час подальшого хлорування другий атом хлору вступає в *o*- або *p*-положення, проте реакція введення другого атома хлору протікає дещо важче ніж першого:

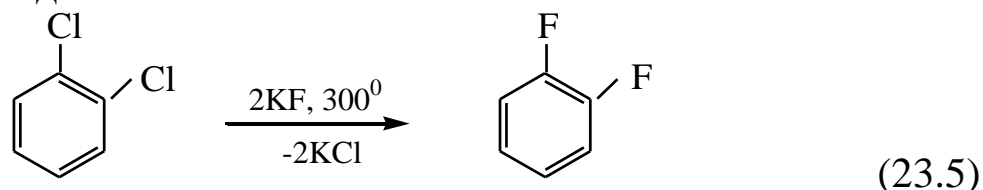


Важкість введення другого атома галогену пояснюється тим, що хлор, за рахунок  $-I$ -ефекту, зменшує електронну густину ядра й тим самим утруднює утворення  $\pi$ -комплексу. Більший вихід  $p$ -ізомера пояснюється дезактивуючим впливом атомів галогену на  $o$ -положення за індукційним механізмом.

Шляхом прямого галогенування бензену отримують *хлор- і бромбензени*. Йод з бензеном безпосередньо не реагує і йодування протікає в присутності окисників ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HIO}_3$ ), які перетворюють йод в електрофіл  $\text{I}^+$ :

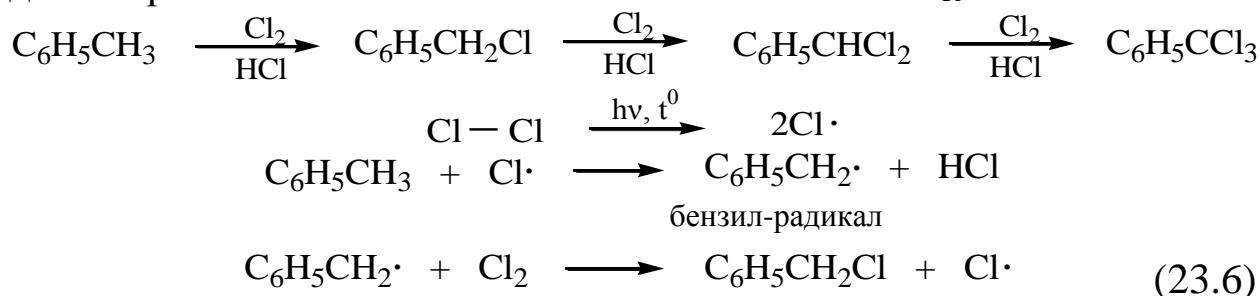


Флуорпохідні отримують шляхом заміщення хлору на флуор або через бензендіазонієві солі:

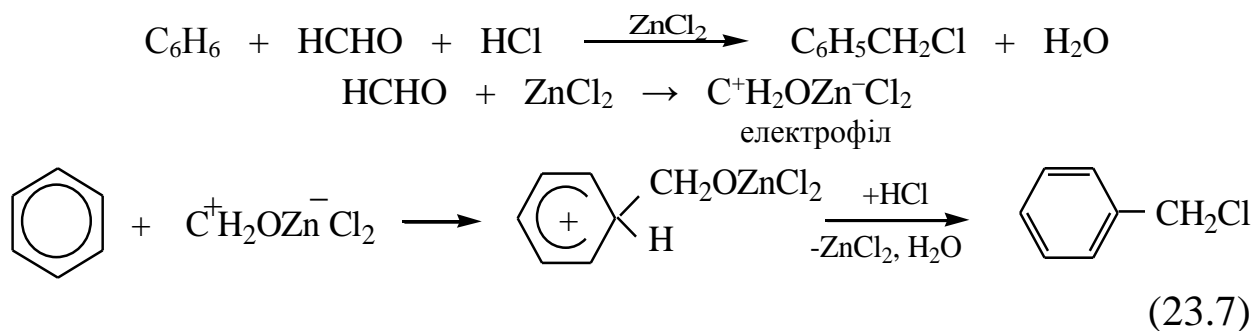


### 3. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бічному ланцюзі

**3.1.** У боковий ланцюг атом галогену вводять за нагрівання в присутності ініціаторів, які розпадаються на вільні радикали, або під дією опромінення квантами світла за механізмом  $\text{S}_\text{R}$ :

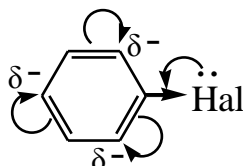


#### 3.2. Реакція хлорметилування:

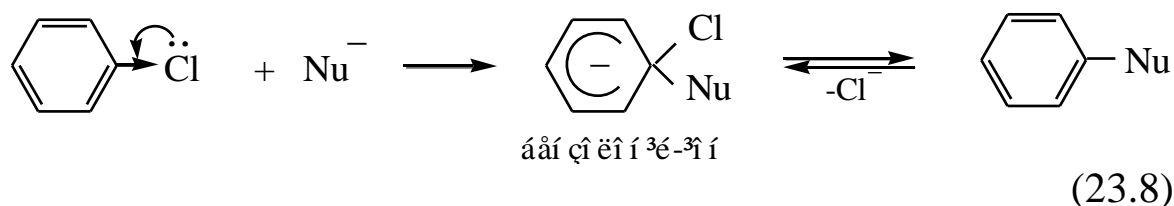


### 23.2 Фізичні та хімічні властивості галогенопохідних аренів

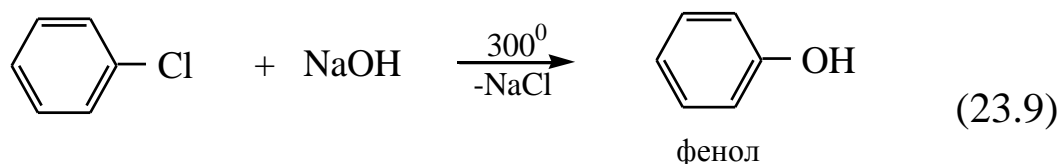
**Галогенопохідні аренив** – рідини або кристалічні речовини, практично нерозчинні у воді. Величини дипольних моментів у них менші, ніж у відповідних галогеналканів. Це свідчить про меншу полярність зв'язку C-Hal ( $sp^2$ -Hal) за рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атома галогену з  $\pi$ -зв'язками бензенового кільця (+M-ефект):



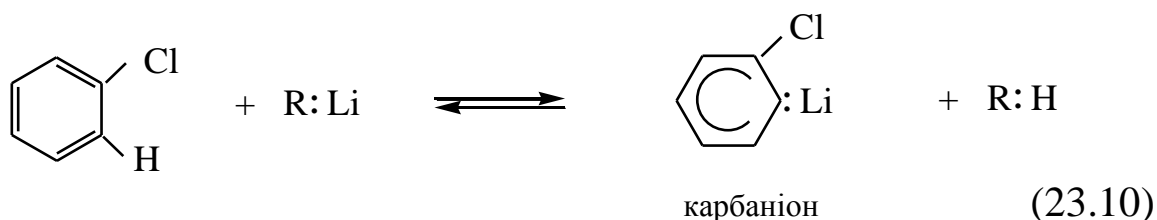
Атом галогену в бензеновому ядрі малоактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції заміщення з нуклеофільними реагентами. При цьому, крім протилежного напрямку ефектів галогену (+M і -I), суттєву роль відіграє енергетична не вигідність утворення проміжного циклогексадієніду за схемою:



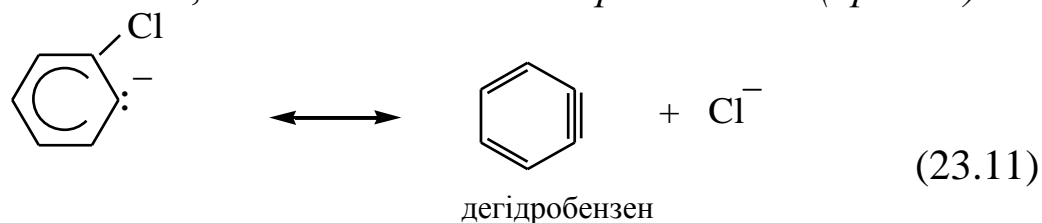
Тільки створюючи дуже жорсткі умови реакції, можна реалізувати нуклеофільне заміщення:



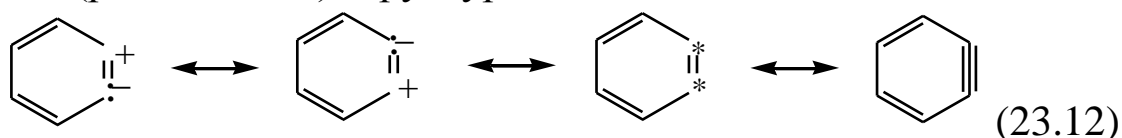
Реакції такого типу каталізують солі купруму (I) або металічна мідь. Легше від інших галогенаренів реагують *йодобензени*. Орієнтовний механізм реакції  $S_N$  у присутності сильної основи (RLi, NaOH конц.) полягає спочатку у відриві протона від галогенбензену з утворенням карбаніону:



Далі карбаніон відщеплює хлорид-іон з утворенням своєрідної нейтральної частинки, яка називається *дегідробенzenом (аринем)*:

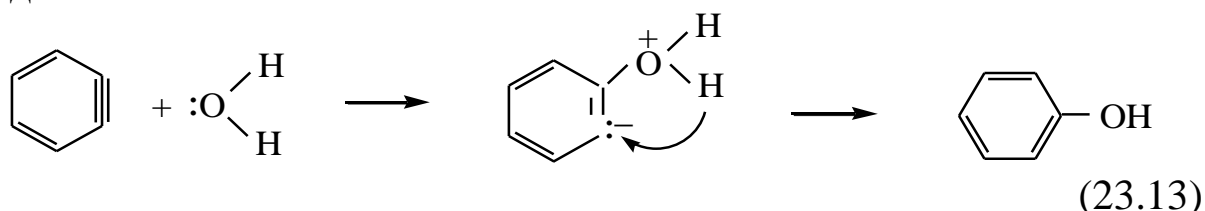


Структура дегідробензену може бути зображена набором граничних (резонансних) структур:

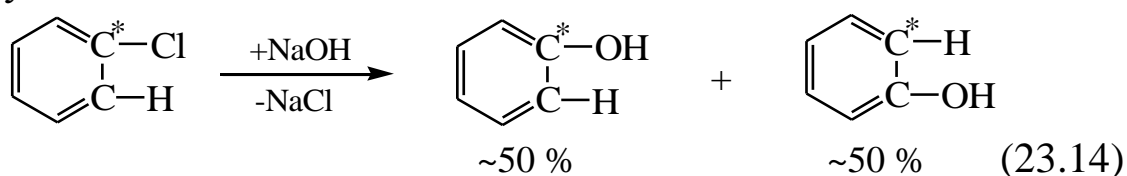


Вважають, що в структурі з потрійним зв'язком *p*-орбіталі, що утворюють третій зв'язок ( $\pi$ -зв'язок), не перекриваються з *p*-орбітальми бензенового кільця. Вони знаходяться в тій самій площині, що й бензенове кільце і між собою перекриваються слабо.

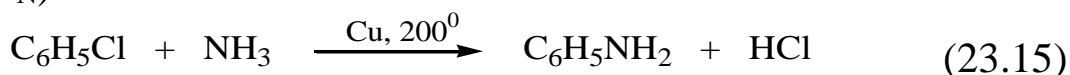
Подальше приєднання нуклеофільного реагенту ( $\text{:OH}^-$ ) протікає по двох атомах С за схемою:



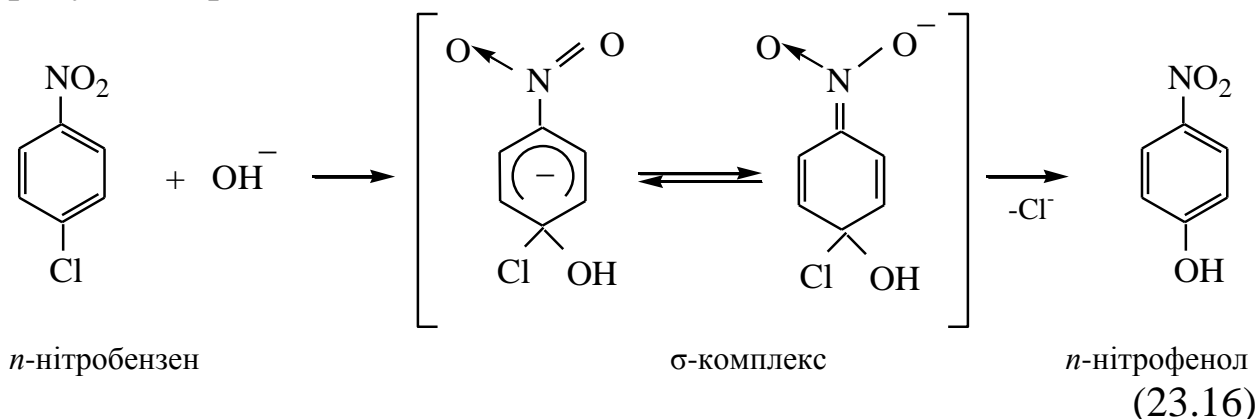
Доказом такого механізму служить той факт, що вхідна група (Nu) не завжди займає те положення, яке звільняє галоген. Це наочно видно із схеми реакції з участю хлоробензену "міченим" атомом карбону – ізотопом  $^{13}\text{C}^*$ :



Аналогічна реакція, яка протікає в жорстких умовах – амінування ( $\text{S}_\text{N}$ ):



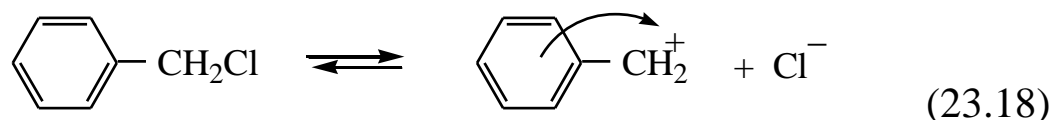
Реакція нуклеофільного заміщення протікає легше в разі наявності в ароматичному ядрі в *o*- або *n*-положенні відносно галогену електроноакцепторних груп (замісників II роду). При цьому зростає рухливість атома галогену й утворений  $\sigma$ -комплекс стабілізується за рахунок спряження:



Якщо галоген знаходиться в бічному ланцюзі, він легко вступає в реакції  $S_N$ . Рухливість галогену при цьому пояснюється високою стійкістю системи бензену й деяким позитивним зарядом атома карбону бокового ланцюга:



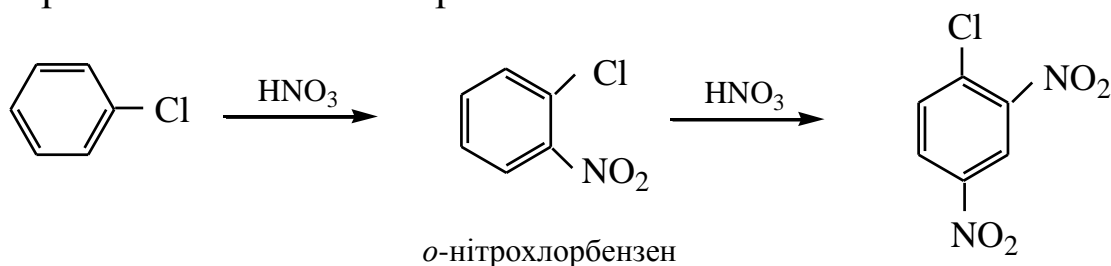
Електронодонорні замісники в ароматичному ядрі збільшують стабільність карбокатиону в реакціях за механізмом  $S_N1$ , і, тим самим, збільшують рухливість атома галогену:



Отримання реактивів Гриньяра на основі похідних бензену:



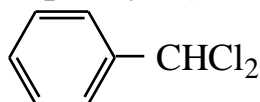
Реакції електрофільного заміщення протікають за відомими закономірностями для орієнтуючого впливу галогенів у реакціях  $S_E$  з утворенням *o*- або *n*-ізомерів:



### 23.3. Способи одержання, властивості та використання бензилідендихлориду

#### 23.3.1 Фізичні властивості та способи одержання бензилідендихлориду

Бензилідендихлорид (бензальхлорид, дихлорметилбензен, бензиліден хлористий,  $\alpha,\alpha$ -дихлортолуен) має таку формулу: (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>)



Бензилідендихлорид – безбарвна олієподібна рідина з різким запахом; T<sub>топл.</sub> -16,4°C; T<sub>кип.</sub> 205,2°C. Молярна маса 161,03. Коефіцієнт заломлення  $n_D^{20} = 1,5502$ . Добре розчинний у спирті, ефірі, бензені; у воді нерозчинний. Бензальхлорид – вибухо- і пожежонебезпечний продукт. За токсичною дією аналогічний до бензилу хлористого. Викликає подразнення слизових оболонок ока та шкіри. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

#### Способи одержання бензилідендихлориду

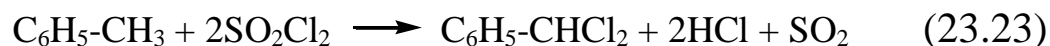
1. Рідкофазне хлорування толуену при ультрафіолетовому опроміненні, у присутності хлоридів фосфору або ініціаторів, наприклад азобісізобутиронітрилу:



2. Взаємодія бензальдегіду з п'ятихлористим фосфором або тіонілхлоридом, наприклад:



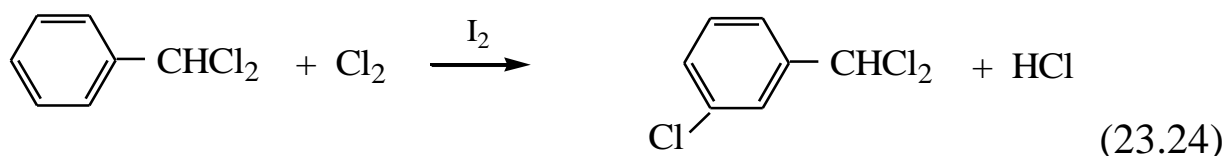
3. Кип'ятіння суміші толуену й хлористого сульфурилу в присутності бензоїлпероксиду або азобісізобутиронітрилу:



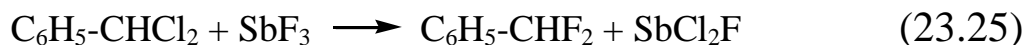
#### 23.3.2 Хімічні властивості бензилідендихлориду

Бензилідендихлорид є реакційноздатною сполукою, що зумовлено наявністю рухливих атомів хлору в бічному ланцюзі.

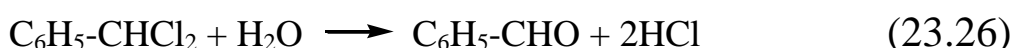
**1. Галогенування.** Електрофільне хлорування бензилідендихлориду в присутності каталізатора – йоду – призводить до утворення переважно *m*-хлорпохідного:



Під час нагрівання зі стибій (III) флуоридом бензилідендихлорид перетворюється в бензилідендифлуорид:



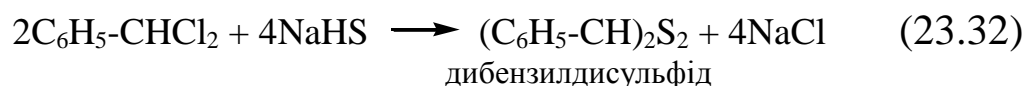
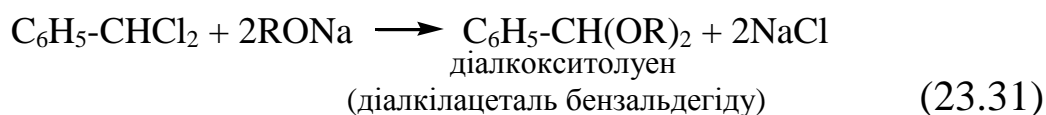
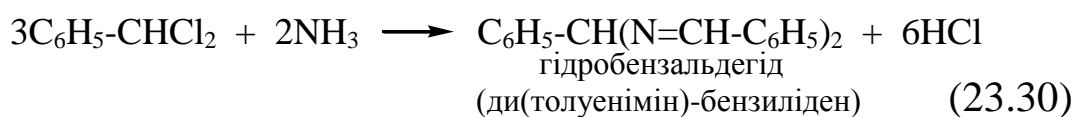
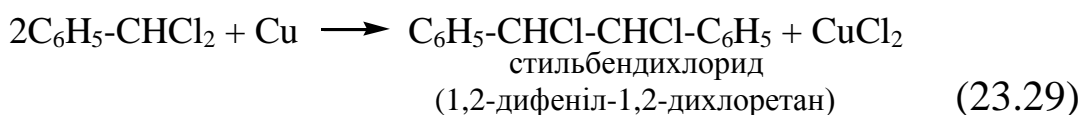
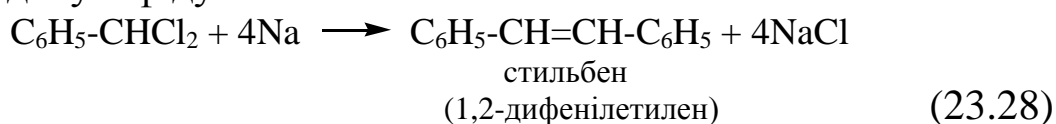
**2. Гідроліз.** За нагрівання з водою до 140–160°C бензилідендихлорид гідролізується в бензальдегід, ця реакція полегшується, якщо діють сильні мінеральні кислоти, наприклад сульфатна кислота, або під час кип'ятіння з водним лугом:



**3. Конденсація.** Під час взаємодії бензилідендихлориду з ацетатом натрію протікає реакція конденсації з утворенням солі цинамонової кислоти:



**4. Інші реакції.** Реакція бензилідендихлориду з металічним натрієм приводить до одержання стильбену, з міддю – стильбендихлориду, з амоніаком – гідробензаміду, з алкоголятом натрію – ацеталю бензальдегіду, зі спиртовим розчином натрій гідросульфїду – дибензилдисульфїду:



Бензилідендихлорид застосовують як напівпродукт в органічному синтезі, зокрема, для виробництва бензальдегіду й стильбену.

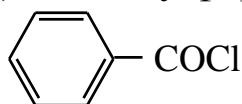
**Хлорбензен** у промисловості отримують хлоруванням бензену в присутності залізних ошурків за 70–90°C. Використовують як розчинник і як вихідну сировину для виробництва фенолу, аніліну, нітрохлорбензенів.

**Хлористий бензил** –  $C_6H_5CH_2Cl$  – отримують хлоруванням толуену за УФ-опромінення та нагрівання. Найчастіше застосовують для отримання бензилового спирту й бензилових естерів карбонових кислот і целюлози.

## 23.4. Способи одержання, властивості та використання бензоїлхлориду

### 23.4.1 Фізичні властивості та способи одержання бензоїлхлориду

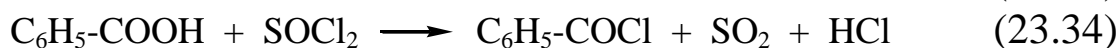
Бензоїлхлорид (бензенкарбонілхлорид, хлорангідрид бензойної кислоти, бензоїл хлористий) має таку формулу:  $(C_7H_5ClO)$



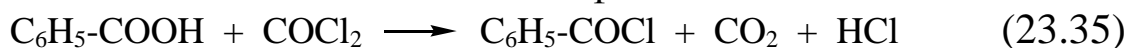
Безбарвна рідина з гострим запахом, димить на повітрі; т. кип.  $197,2^{\circ}C$ , т. топл.  $-0,5^{\circ}C$ . Молекулярна маса 140,52. Густина за  $20^{\circ}C$   $\rho = 1212 \text{ кг/м}^3$ . Коефіцієнт заломлення  $n_D^{20} = 1,5537$ . Розчинний у всіх співвідношеннях в естері, сірковуглеці, бензені; водою розкладається з утворенням хлористого гідрогену й бензойної кислоти. Бензоїлхлорид – горючий продукт, викликає зміни у верхніх дихальних шляхах, а також у кровоносній і нервовій системах, володіє сльозоточивою дією, подразнює шкіру.

### Способи одержання бензоїлхлориду

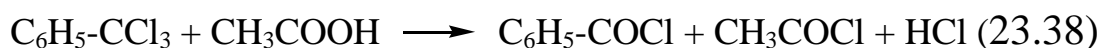
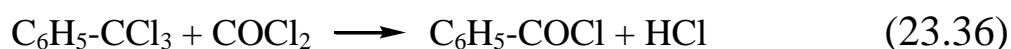
1. Взаємодія бензойної кислоти з хлоридами фосфору чи тіонілхлоридом:



2. Взаємодія бензойної кислоти з фосгеном:

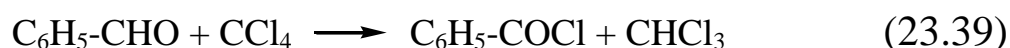


3. Гідроліз бензилідентрихлориду водою в присутності каталізаторів ( $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$  та ін.):



4. Взаємодія бензальдегіду із чотирихлористим вуглецем:

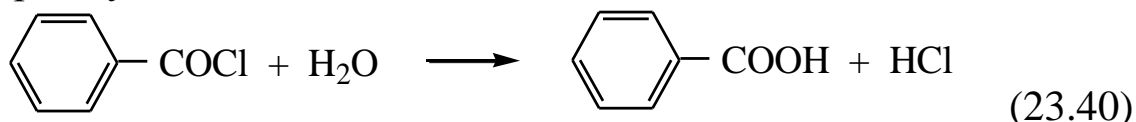




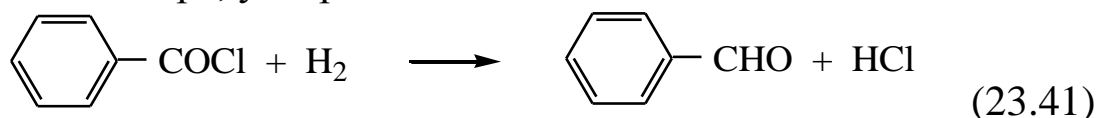
### 23.4.2 Хімічні властивості бензоїлхлориду

Хлор у бензоїлхлориді відрізняється великою рухливістю, що зумовлює його високу хімічну активність.

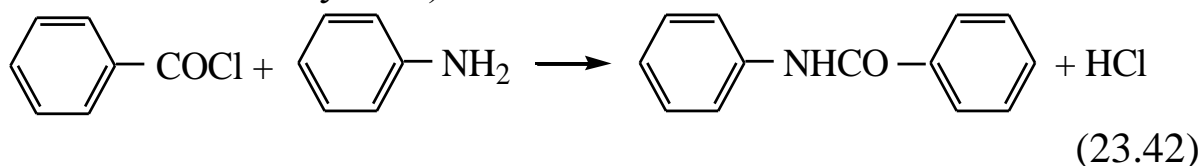
**1. Гідроліз.** Бензоїлхлорид легко гідролізується киплячою водою і лугами, холодною водою гідролізується повільно; продуктом гідролізу є бензойна кислота:



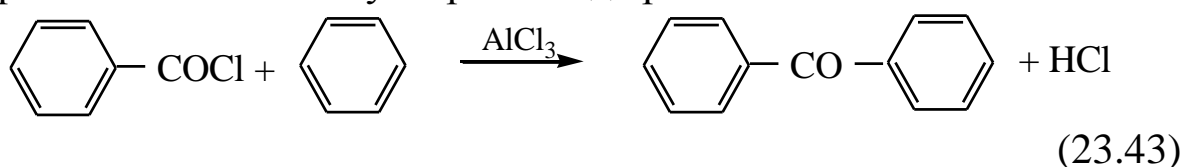
**2. Відновлення.** Відновлюється воднем у присутності паладієвого каталізатора, утворюючи бензальдегід:



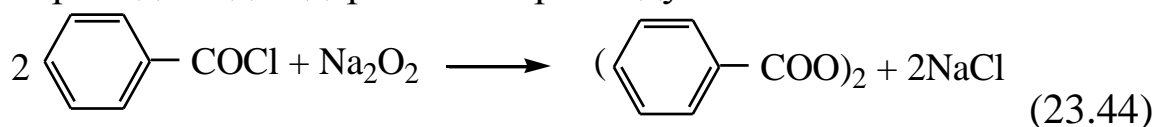
**3. Амінування.** Реагує зі сполуками, що містять рухливий гідроген (аміни, арилами́ни), заміщаючи його на бензоїльну групу (реакція Шоттен–Баумана):



**4. Конденсація.** Вступає в реакцію конденсації з ароматичними вуглеводнями в присутності еквімолярної кількості безводного хлористого алюмінію з утворенням діарилкетонів:



**5. Інші реакції.** Взаємодія бензоїлхлориду з натрій пероксидом за 0°C приводить до одержання пероксиду бензойної кислоти:



### Застосування бензоїлхлориду

Бензоїлхлорид широко застосовують як бензоїлюючий (алкілюючий) засіб під час синтезу індигоїдних барвників, для виробництва ангідриду бензойної кислоти, пероксиду бензоїлу, а також у виробництві медичних препаратів.

