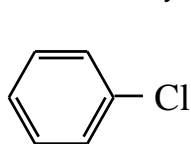
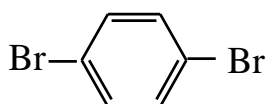


РОЗДІЛ 23. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

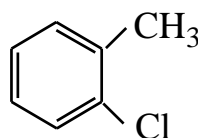
Ароматичні галогенопохідні поділяються на дві великі групи: 1 – з галогеном у бензеновому ядрі й 2 – з галогеном у бічному ланцюзі:



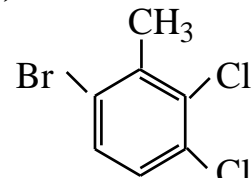
хлорбензен  
бром-2-метил-



1,4-дибромбензен  
(*n*-дибромбензен)

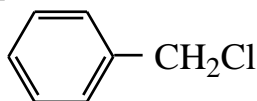


1-метил-2-хлорбензен  
(*o*-хлортолуен)

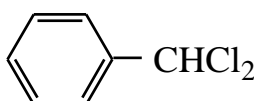


1-  
3,4-

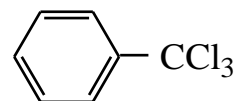
дихлорбензен



бензилхлорид  
бензотрихлорид



бензиліденхлорид



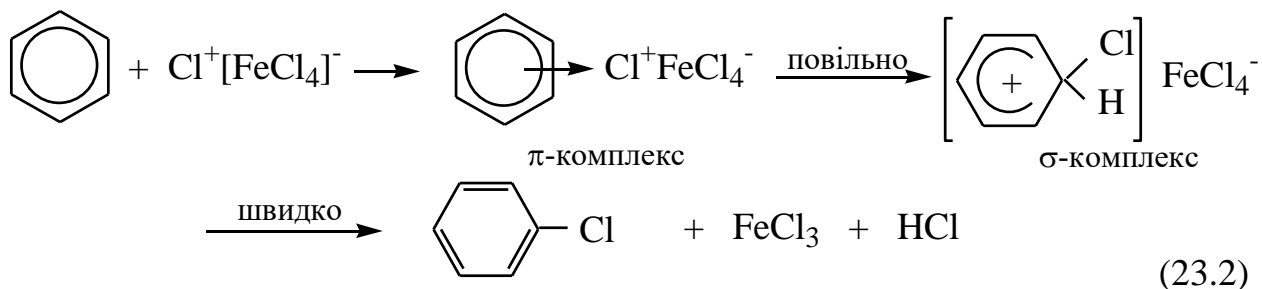
Ізомерія ароматичних галогенопохідних пов'язана з положенням атома (атомів) галогену в ядрі або бічному ланцюзі.

23.1 Способи одержання

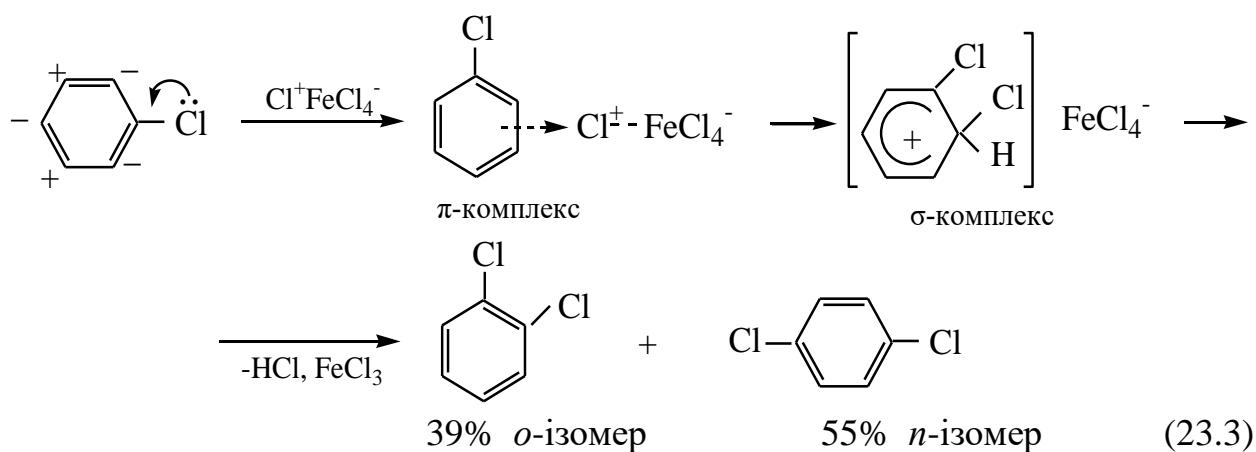
Залежно від умов проведення процесу, існують три різновиди способів отримання галогенопохідних ароматичних вуглеводнів.

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

2. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бензеновому кільці (S<sub>E</sub>). У присутності каталізаторів кислот Льюїса (AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub> тощо) проходить утворення електрофільного реагенту:

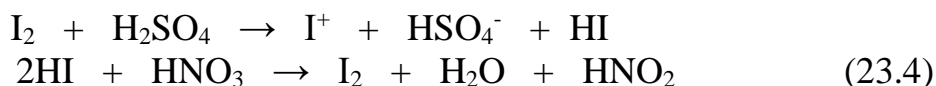


Під час подальшого хлорування другий атом хлору вступає в *o*- або *n*-положення, проте реакція введення другого атома хлору протікає дещо важче ніж першого:

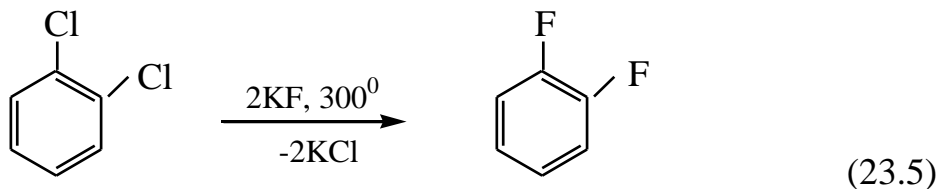


Важкість введення другого атома галогену пояснюється тим, що хлор, за рахунок  $-I$ -ефекту, зменшує електронну густину ядра й тим самим утруднює утворення  $\pi$ -комплексу. Більший вихід  $n$ -ізомера пояснюється дезактивуючим впливом атомів галогену на  $o$ -положення за індукційним механізмом.

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  $\text{I}^+$ :

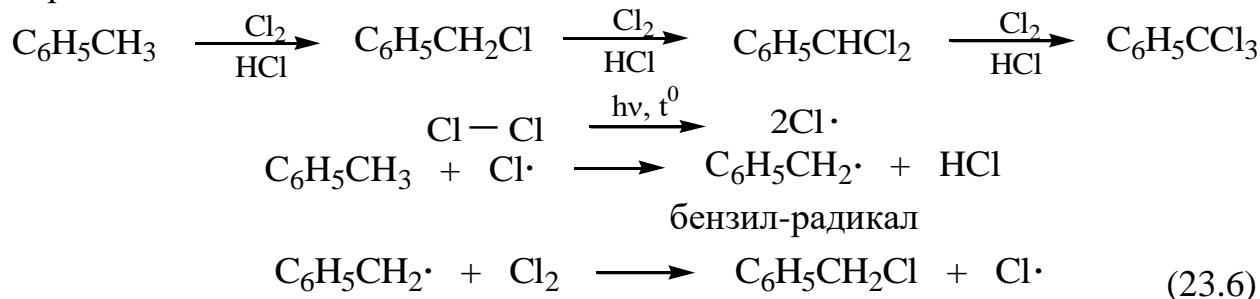


Флуоропохідні отримують шляхом заміщення хлору на флуор або через бензендіазонієві солі:

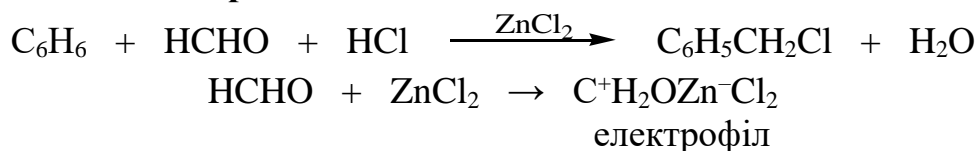


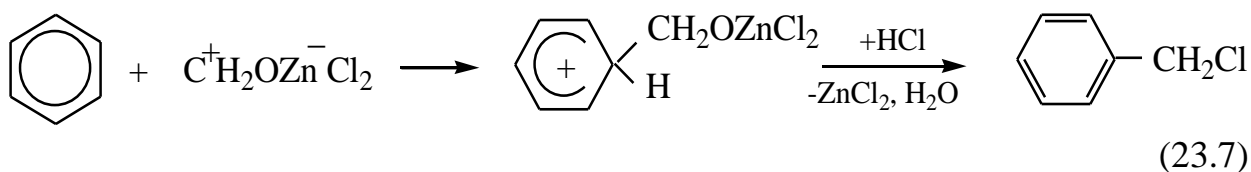
### 3. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бічному ланцюзі

**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  $\text{S}_\text{R}$ :



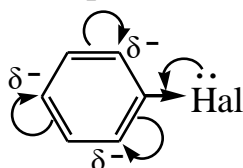
### 3.2. Реакція хлорметилювання:



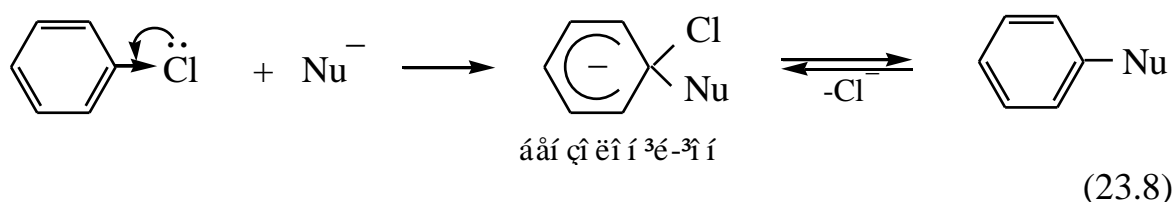


### 23.2 Фізичні та хімічні властивості галогенопохідних аренів

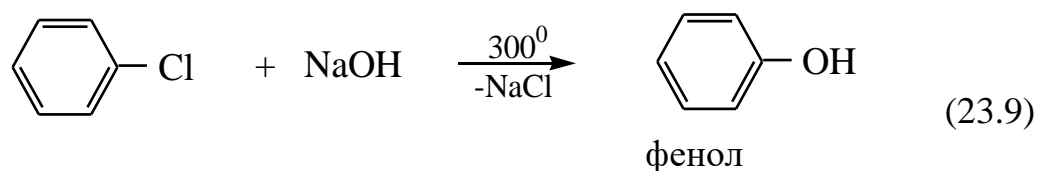
**Галогенопохідні аренів** – рідини або кристалічні речовини, практично нерозчинні у воді. Величини дипольних моментів у них менші, ніж у відповідних галогеналканів. Це свідчить про меншу полярність зв'язку C-Hal ( $sp^2$ -Hal) за рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атома галогену з  $\pi$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



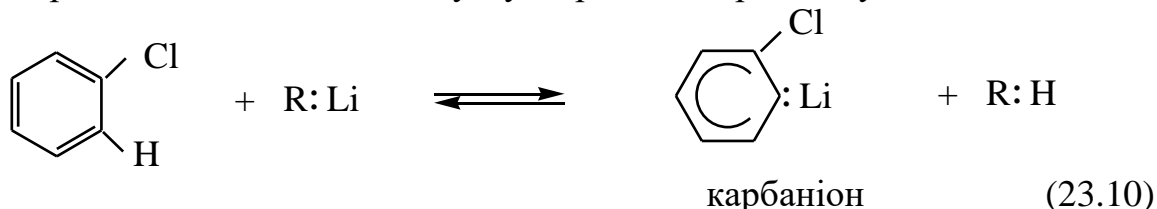
Атом галогену в бензеновому ядрі малоактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції заміщення з нуклеофільними реагентами. При цьому, крім протилежного напрямку ефектів галогену (+M і -I), суттєву роль відіграє енергетична невідповідність утворення проміжного циклогексадієніду за схемою:



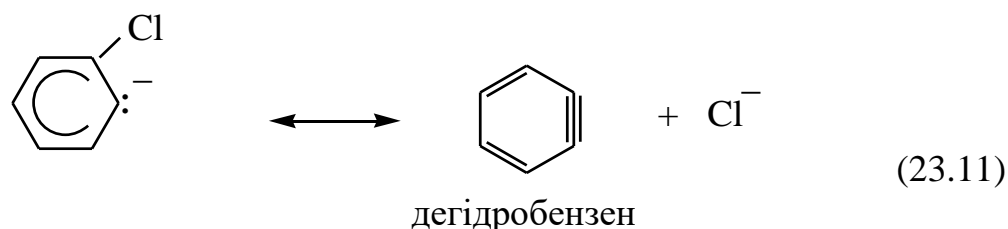
Тільки створюючи дуже жорсткі умови реакції, можна реалізувати нуклеофільне заміщення:



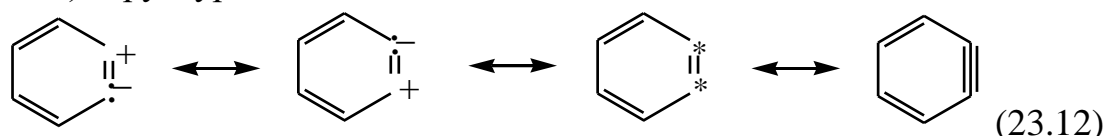
Реакції такого типу каталізують солі купруму (I) або металічна мідь. Легше від інших галогенаренів реагують *йодобензени*. Орієнтовний механізм реакції  $S_N$  у присутності сильної основи (RLi, NaOH конц.) полягає спочатку у відриві протона від галогенбензену з утворенням карбаніону:



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

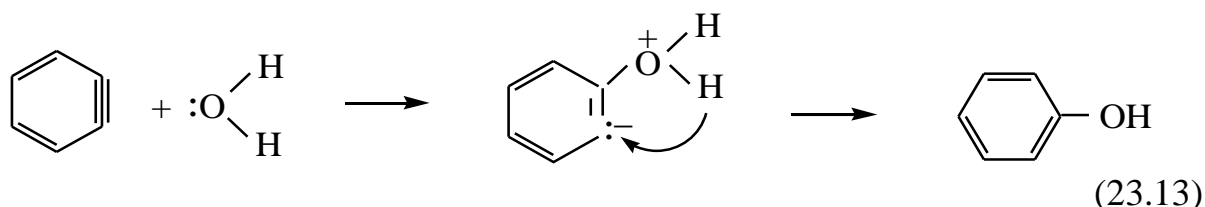


Структура дегідробензену може бути зображена набором граничних (резонансних) структур:

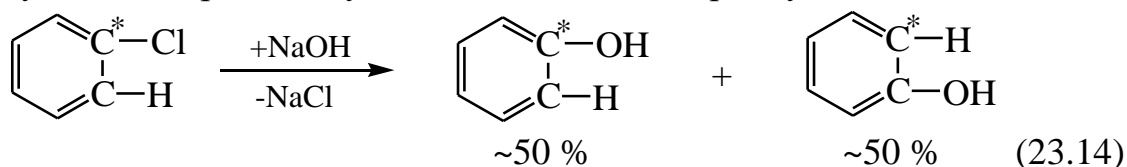


Вважають, що в структурі з потрійним зв'язком  $p$ -орбіталі, що утворюють третій зв'язок ( $\pi$ -зв'язок), не перекриваються з  $p$ -орбітальми бензенового кільця. Вони знаходяться в тій самій площині, що й бензенове кільце і між собою перекриваються слабо.

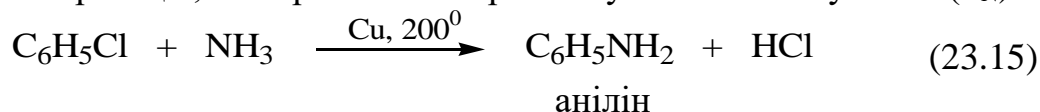
Подальше приєднання нуклеофільного реагенту ( $:\text{OH}^-$ ) протікає по двох атомах С за схемою:



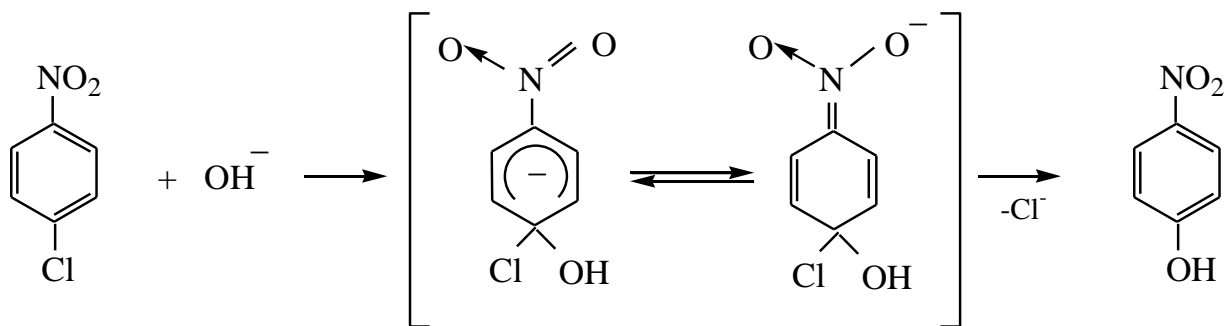
Доказом такого механізму служить той факт, що вхідна група (Nu) не завжди займає те положення, яке звільняє галоген. Це наочно видно із схеми реакції з участю хлоробензену "міченим" атомом карбону – ізотопом  $^{13}\text{C}^*$ :



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:



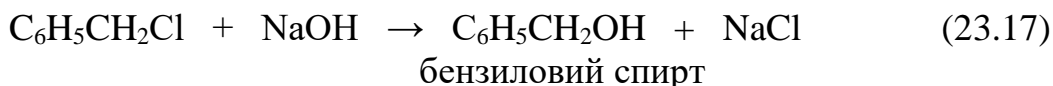
*p*-нітробензен  
нітрофенол

$\sigma$ -комплекс

*p*-

(23.16)

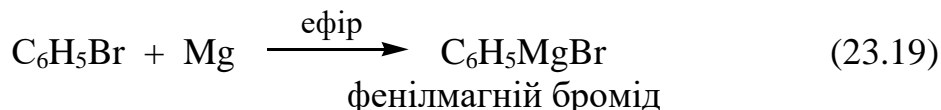
Якщо галоген знаходиться в бічному ланцюзі, він легко вступає в реакції  $S_N$ . Рухливість галогену при цьому пояснюється високою стійкістю системи бензену й деяким позитивним зарядом атома карбону бокового ланцюга:



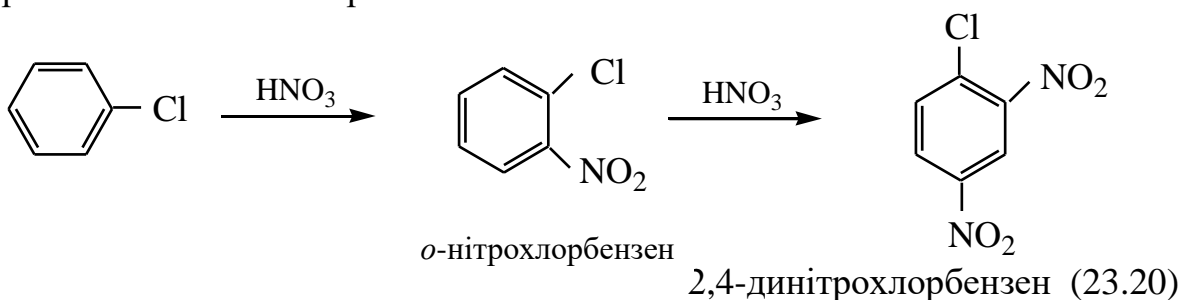
Електронодонорні замісники в ароматичному ядрі збільшують стабільність карбокатиону в реакціях за механізмом  $S_N1$ , і, тим самим, збільшують рухливість атома галогену:



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 *p*-ізомерів:



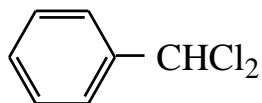
*o*-нітрохлорбензен

2,4-динітрохлорбензен (23.20)

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

### 23.3.1 Фізичні властивості та способи одержання бензилідендихлориду

Бензилідендихлорид (бензальхлорид, дихлорметилбензен, бензиліденхлористий,  $\alpha,\alpha$ -дихлортолуен) має таку формулу:  $(C_7H_6Cl_2)$



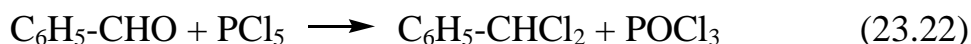
Бензилідендихлорид – безбарвна олієподібна рідина з різким запахом;  $T_{\text{топл.}}$   $-16,4^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}$   $205,2^\circ\text{C}$ . Молярна маса 161,03. Коефіцієнт заломлення  $n_D^{20} = 1,5502$ . Добре розчинний у спирті, ефірі, бензені; у воді нерозчинний. Бензальхлорид – 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  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

#### Способи одержання бензилідендихлориду

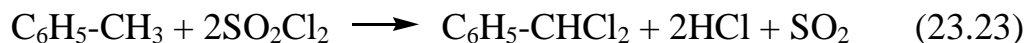
1. Рідкофазне хлорування толуену при ультрафіолетовому опроміненні, у присутності хлоридів фосфору або ініціаторів, наприклад азобісізобутиронітрилу:



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



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



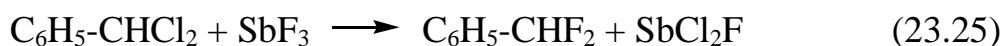
### 23.3.2 Хімічні властивості бензилідендихлориду

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

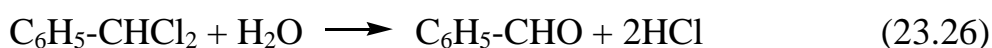
**1. Галогенування.** Електрофільне хлорування бензилідендихлориду в присутності каталізатора – йоду – призводить до утворення переважно *m*-хлорпохідного:



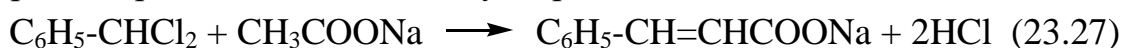
Під час нагрівання зі стибій (III) флуоридом бензилідендихлорид перетворюється в бензилідендифлуорид:



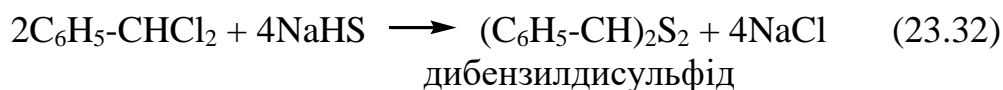
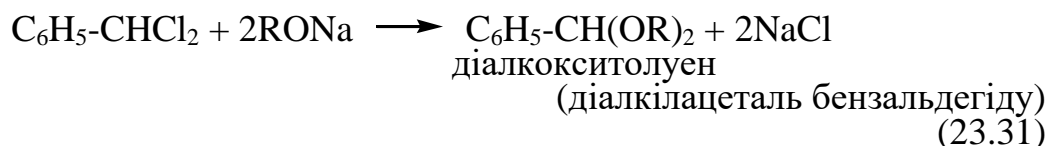
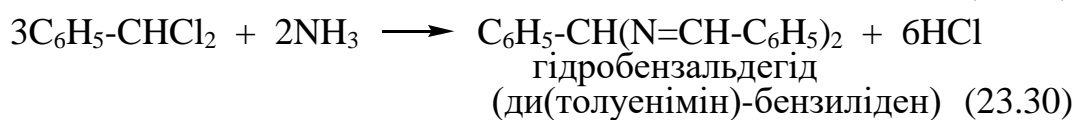
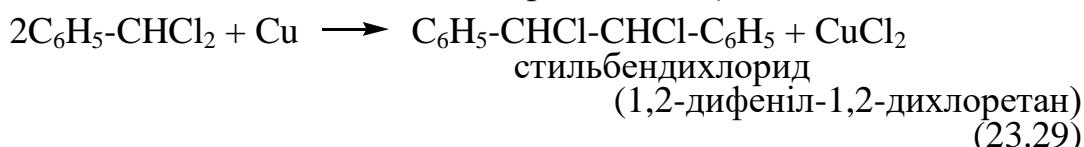
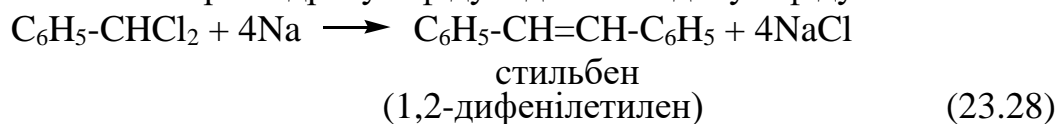
**2. Гідроліз.** За нагрівання з водою до  $140\text{--}160^\circ\text{C}$  бензилідендихлорид гідролізується в бензальдегід, ця реакція полегшується, якщо діють сильні мінеральні кислоти, наприклад сульфатна кислота, або під час кип'ятіння з водним лугом:



**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 – ацеталу бензальдегіду, зі спиртовим розчином натрій гідросульфїду – дибензилдисульфїду:



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

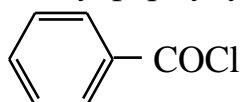
**Хлорбензен** у промисловості отримують хлоруванням бензену в присутності залізних ошурків за 70–90°C. Використовують як розчинник і як вихідну сировину для виробництва фенолу, аніліну, нітрохлорбензенів.

**Хлористий бензил** –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  – 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 (бензенкарбонїлхлорид, хлорангїдрид бензойної кислоти, бензоїл хлористий) має таку формулу:  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO})$

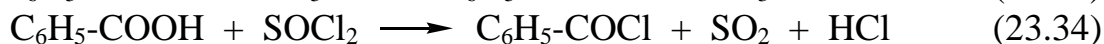


Безбарвна рідина з гострим запахом, димить на повітрі; т. кип. 197,2°C, т. топл. – 0,5°C. Молекулярна маса 140,52. Густина за 20°C  $\rho = 1212 \text{ кг/м}^3$ . Коефіцієнт заломлення  $n_D^{20} = 1,5537$ . Розчинний у всіх співвідношеннях в естері, сірковуглеці, бензені; водою розкладається з утворенням хлористого гїдрогену й бензойної кислоти. Бензоїлхлорид – горючий продукт, викликає

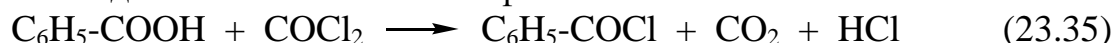
зміни у верхніх дихальних шляхах, а також у кровоносній і нервовій системах, володіє слезоточивою дією, подразнює шкіру.

### Способи одержання бензоїлхлориду

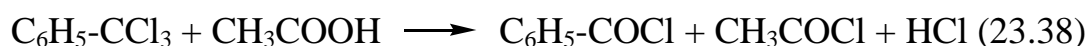
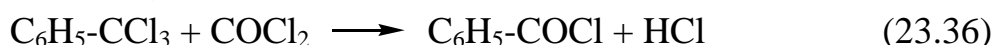
1. Взаємодія бензойної кислоти з хлоридами фосфору чи тіонілхлоридом:



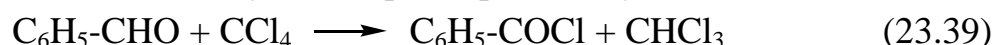
2. Взаємодія бензойної кислоти з фосгеном:



3. Гідроліз бензилдентрихлориду водою в присутності каталізаторів ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  та ін.):



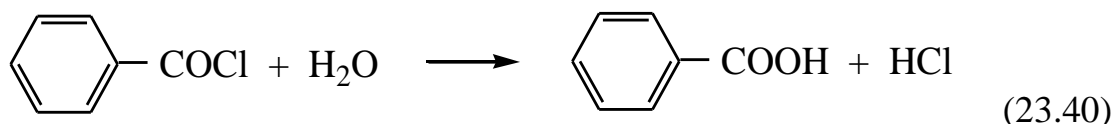
4. Взаємодія бензальдегіду із чотирьохлористим вуглецем:



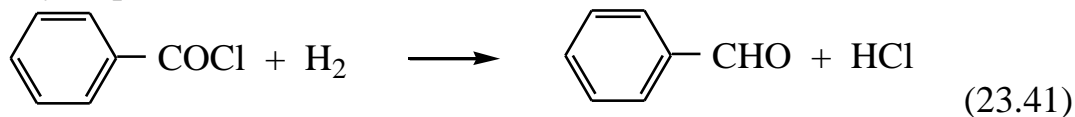
### 23.4.2 Хімічні властивості бензоїлхлориду

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

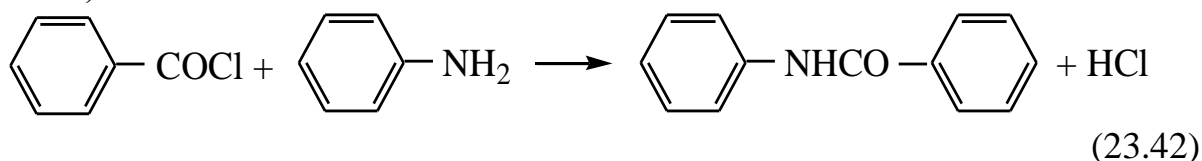
**1. Гідроліз.** Бензоїлхлорид легко гідролізується киплячою водою і лугами, холодною водою гідролізується повільно; продуктом гідролізу є бензойна кислота:



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

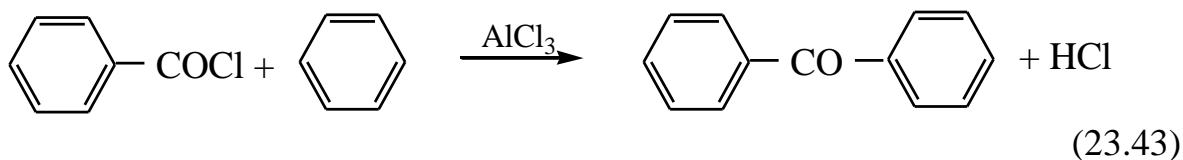


**3. Амінування.** Реагує зі сполуками, що містять рухливий гідроген (аміни, арилами́ни), заміщаючи його на бензоїльну групу (реакція Шоттен-Баумана):

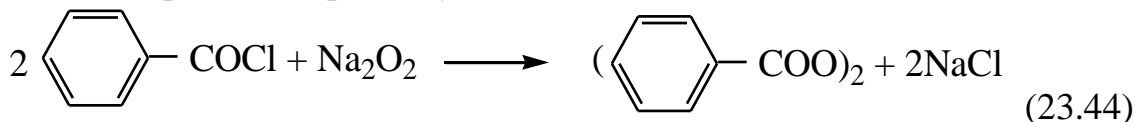


**4. Конденсація.** Вступає в реакцію конденсації з ароматичними вуглеводнями в присутності еквімолярної кількості безводного хлористого алюмінію з утворенням діарилкетонів:





**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.

### Контрольні питання по ароматичних галогенпохідних

1. Ароматичні галогенопохідні. Ізомерія, номенклатура, методи одержання. Нуклеофільне заміщення атомів галогену в бензольному ядрі та боковому ланцюгу.
2. Напишіть структурні формули таких сполук: бромотолуену; хлористого бензилу; бензотрихлориду; *n*-хлорометилкумену.
3. З толуену отримайте: а) *o*- і *n*-бромотолуени; б) бромистий бензил; в) бензотрибромід.
4. З бензену отримайте йодобензен і флуоробензен.
5. Проведіть бромовання пропілбензену в присутності каталізатора при кімнатній температурі й при нагріванні на світлі; отримані продукти окисніть перманганатом калію.
6. З бензену отримайте такі сполуки: а) *o*-, *m*-, *n*-нітрохлоробензени; б) *m*-бромобензойну кислоту; в) *n*-хлоротолуен.
7. Напишіть схеми отримання *p*-хлоротолуену, *n*-нітрохлоробензену, 1-феніл-1-хлорпропану.
8. Які вуглеводні отримують при дії металічного натрію на суміш галогенпохідних: бромобензену й бромистого ізопропілу; хлористого бензилу й хлористого етилу.
9. З *n*-толуенсульфонової кислоти отримайте *o*-бромотолуен й окисліть його перманганатом калію.
10. Наведіть приклади сполук, які мають загальну формулу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X, які можуть бути утворені з хлоробензену, але які неможливо безпосередньо отримати з бензену.
11. Які галогенпохідні отримують з бензену в умовах електрофільного заміщення по реакціях з: BrCl, ICl?

12. Проведіть хлорування етилбензену за механізмом електрофільного заміщення  $S_EAr$ .

13. Чим відрізняються бензен і хлоробензен за реакційною здатністю? Наведіть як приклади, які ілюструють ці відмінності, дві реакції і поясніть причини відмінностей.

14. Порівняйте швидкості реакцій водного розчину лугу з: а)  $C_6H_6Br$ ; б)  $C_3H_7Br$ ; в)  $CH_3CH=CHBr$ . Поясніть відмінності в реакційній здатності цих сполук.

15. Поясніть чому при реакції бензену з хлором в присутності бромиду алюмінію не утворюється бромобензен.

16. Розташуйте в ряд за зменшенням реакційної здатності в реакціях ароматичного нуклеофільного заміщення такі сполуки: а) *o*-бромотолуен; б) бромобензен; в) *n*-бромонітробензен; г) 2,4-динітробромобензен. Відповідь обґрунтуйте.

17. З бензену отримайте *o*-нітрохлоробензен, для останнього напишіть реакцію з етилатом натрію і розгляньте її механізм.

18. Порівняйте за активністю в реакції з амоніаком такі пари сполук: а) *n*-йодонітробензен і *n*-нітрохлоробензен; б) *o*-нітрофлуоробензен і *o*-бромонітробензен; в) *n*-бромобензенсульфонова кислота й *n*-бромпропілбензен. Відповідь обґрунтуйте.

19. Напишіть реакції бромовання в присутності кислот Льюїса таких сполук: етилбензену; нітробензену; фенолу й бромобензену. Укажіть сполуки, які вступають у реакцію бромовання важче, ніж бензен.

20. Укажіть умови, які необхідні для взаємодії бромиду з: а) бензеном й утворенням бромобензену; б) бензеном і утворенням гексабромциклогексану; в) толуеном й утворенням бензилброміду; г) толуеном і утворенням 2-бромотолуену.

21. Поясніть механізм перетворення  $C_6H_5CHClCH=CH_2$  в  $C_6H_5CH=CHCH_2OH$  у воді.

22. Укажіть, як можна розрізнити бензилхлорид і *n*-хлоротолуен.

23. Укажіть за допомогою яких реакцій можна розрізнити *n*-хлоротолуен і хлористий бензил.

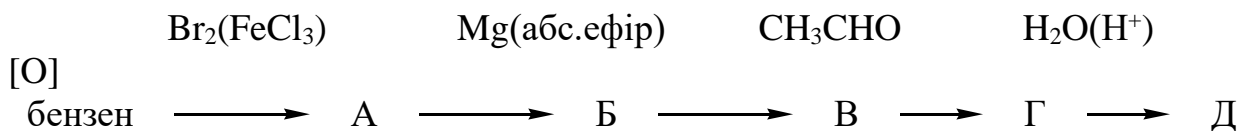
24. Укажіть за допомогою яких реакцій можна розрізнити 2,4-дихлоротолуен і хлористий бензиліден.

25. Напишіть структурні формули ізомерних сполук складу  $C_7H_5Cl_3$ , які гідролізуються водним розчином лугу в сполуки  $C_7H_5OCl$ , що утворюють похідні з гідроксиламіном і фенілгідазином. Напишіть схеми перетворень і назвіть усі сполуки.

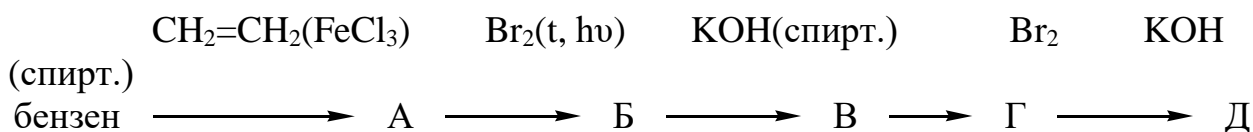
26. Сполука складу  $C_7H_6Cl_2$  гідролізується при кімнатній температурі водним розчином лугу в сполуку  $C_7H_7OCl$ , при окисненні якої утворюється *n*-хлоробензойна кислота. Напишіть схеми перетворень і назвіть усі сполуки.

27. Напишіть структурну формулу речовини складу  $C_7H_7Cl$ , яка при хлоруванні надлишком хлору при фотоопроміненні й при нагріванні перетворюється в сполуку  $C_7H_4Cl_4$ , що утворює в результаті гідролізу водним розчином луку *o*-хлоробензойну кислоту. Напишіть схеми перетворень і назвіть усі сполуки.

28. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в даній схемі, назвіть усі речовини.

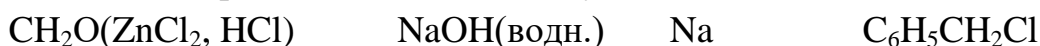


29. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в схемі:



Назвіть усі речовини.

30. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в схемі:



### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського