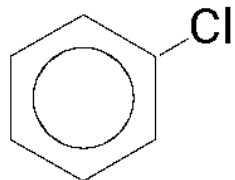
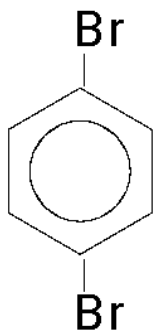


ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

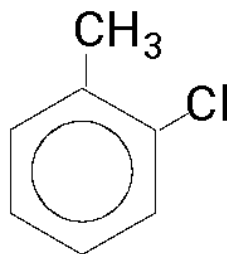
- Ароматичні галогенопохідні поділяються на дві великі групи: 1 – з галогеном у бензеновому ядрі і 2 – з галогеном у бічному ланцюзі.
- Назви галогенопохідних будують за правилами як замісничової, так і радикало-функціональної номенклатури IUPAC. Використовують також тривіальні назви.



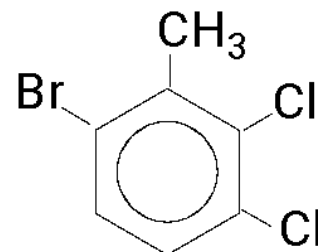
Ôëî ðî ááî çáî



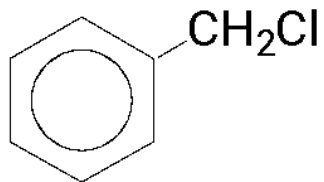
1,4-Äèáðî ì î ááî çáî
(î-àèáðî ì î ááî çî è)



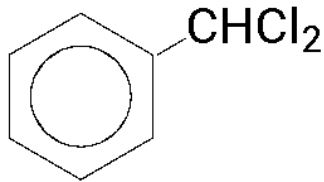
1-ì àòèè-2-õëî ðî ááî çáî
(î-õëî ðî òî èóî è
àáî î-ðî èèõëî ðèä)



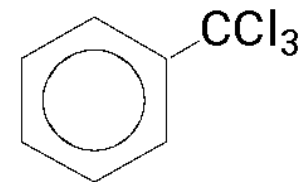
1-Áðî ì î-2-ì àòèè-3,4-àèõëî ðî
ááî çáî



Ôáî èõëî ðî ì àòáî àáî
ááî çèèõëî ðèä



Ôáî èäèõëî ðî ì àòáî
(ááî çèèááî õëî ðèä)



Ôáî èòðèõëî ðî ì àòáî
(ááî çèèàèî õëî ðèä)

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

Існують три основних способи одержання галогенопохідних ароматич-них вуглеводнів:

1 - заміщення атома водню на атом галогену в бензеновому кільці;

2 - заміщення атома водню на атом галогену в бічному ланцюзі;

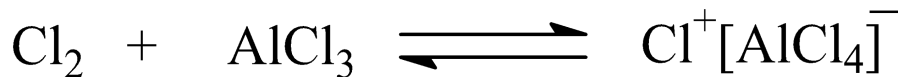
3 - реакція хлорометилування;

1. Заміщення атома водню на атом галогену в бензеновому кільці

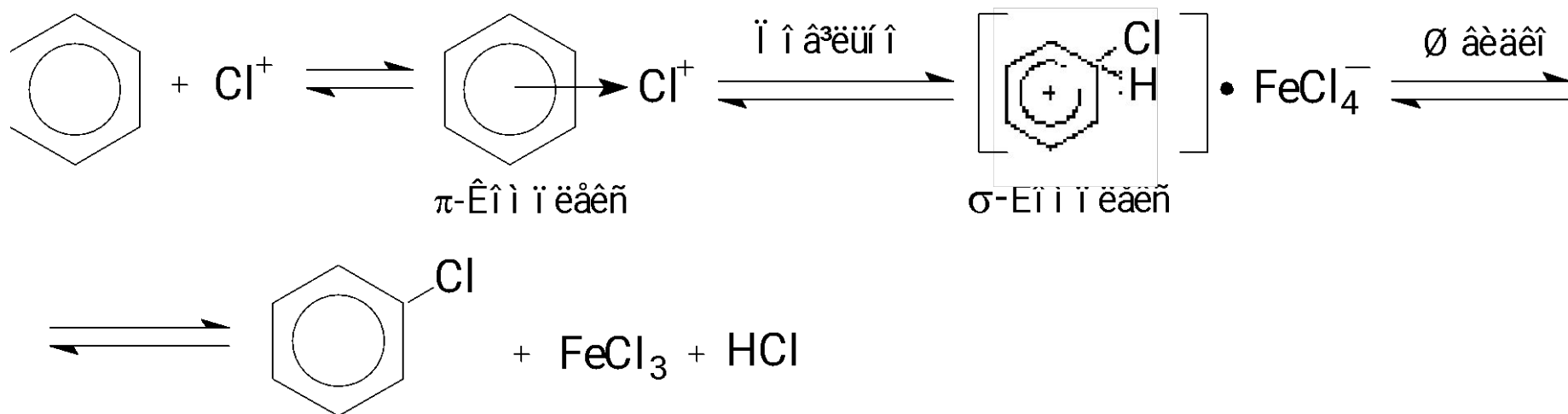
Реакція протікає за механізмом S_E . Реакційна здатність галогенів при цьому спадає в ряді $F > Cl > Br > I$.

Бензен реагує з хлором у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (кислот Льюїса) $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $SbCl_3$, BF_3 тощо.

Роль каталізатора зводиться до утворення електрофільного реагента (Cl^+).

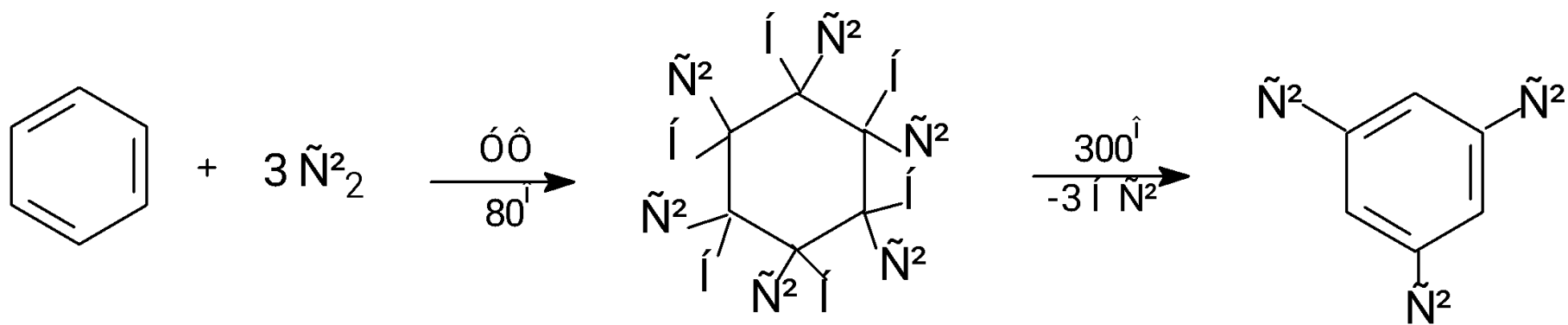


- Електрофіль реагує з бенzenом за механізмом S_E через утворення π - та σ -комплексів



- При подальшому хлоруванні другий атом хлору йде в *o*- або *p*-положення до першого, але реакція протікає важче (Cl -пасивуючий замісник I-го роду).
- Шляхом прямого галогенування бензену одержують хлоро- і бромобензени. Йод з бенzenом безпосередньо не реагує.

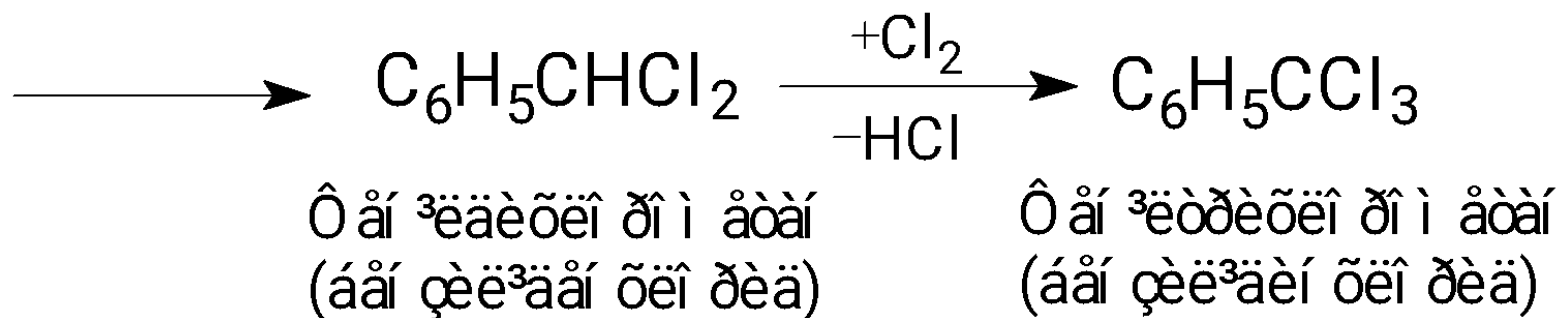
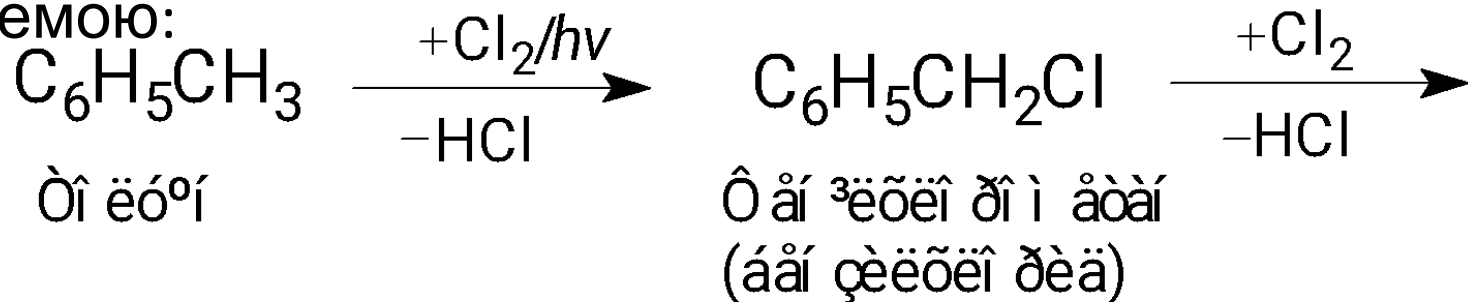
Заміщення може протікати і як приєднання – відщеплення:



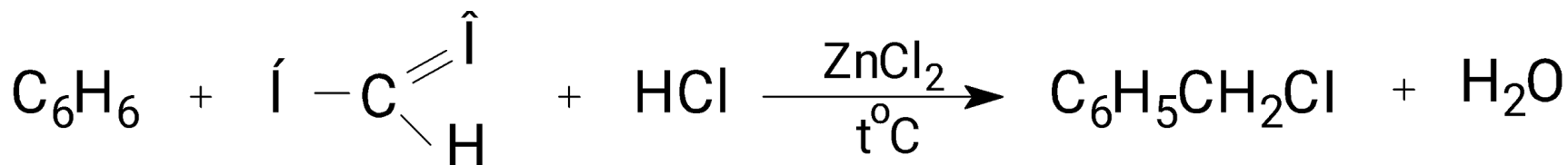
2. Заміщення атома водню на атом галогену в бічному ланцюзі

Галогенування бічного ланцюга аренів протікає за радикальним механізмом (S_R). Найлегше заміщення протікає біля α -вуглецевого атома, оскільки в цьому випадку утворюється найбільш стабільний радикал бензильного типу.

Так, хлорування толуєну легко протікає при нагріванні або під дією ультрафіолетового випромінювання за схемою:



3. Реакція хлорометилування застосовуються для введення групи CH_2Cl безпосередньо в бензенове ядро:

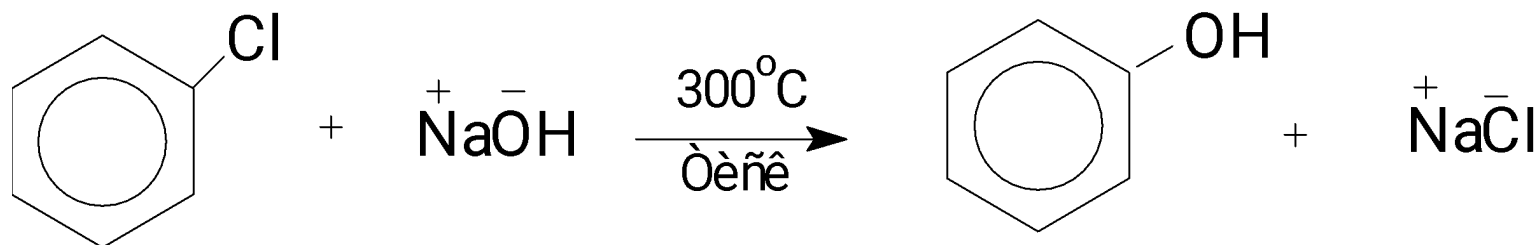


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

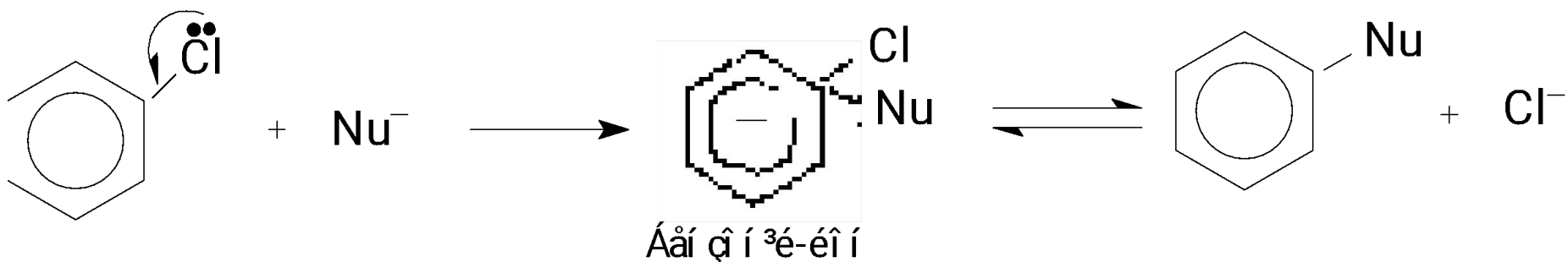
- Величини дипольних моментів у них менші, ніж у подібних галогеналканів. Це свідчить про меншу полярність зв'язку C-Hal за рахунок спряження неподіленої пари електронів атому галогену з π -електронною системою бензенового кільця (p - π спряження). Спряження призводить також до зменшення довжини зв'язку C-Hal в порівнянні з алкілгалогенідами.
- З цих причин атом галогену в бензеновому ядрі малоактивний і дуже важко вступає в реакції заміщення, при взаємодії з нуклеофільними реагентами.

Реакції нуклеофільного заміщення

Реалізувати нуклеофільне заміщення можна тільки в жорстких умовах.



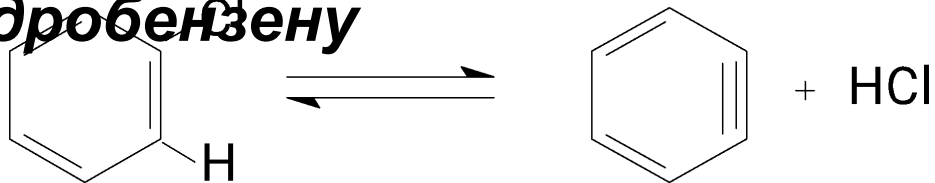
- Висока інертність арилгалогенідів пояснюється також енергетичною не вигідністю утворення проміжного бензоній-йону за схемою:



Реакції такого типу каталізують солі міді (I) або металічна мідь. Це свідчить про специфічний механізм процесу.

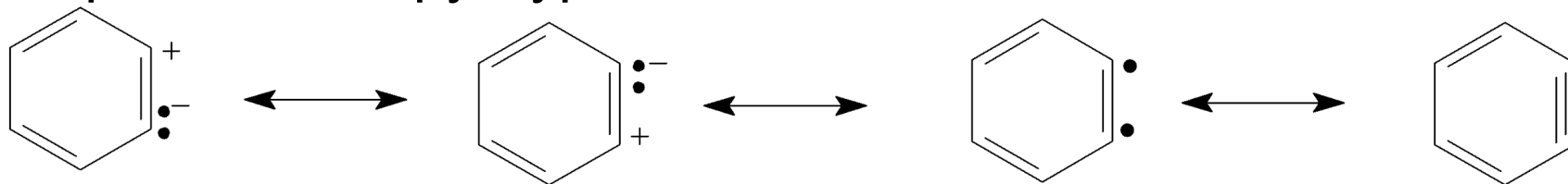
- Ймовірний механізм реакції S_N у присутності сильної основи (RLi, NaOH-конц.) полягає у відриві галогеноводню від галогенобензену з утворенням

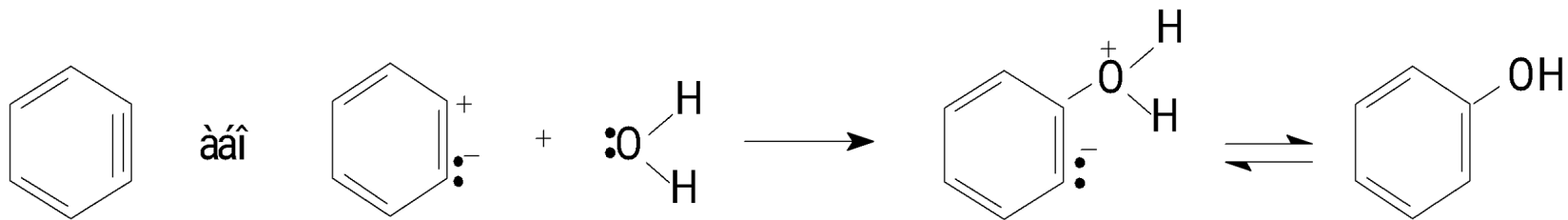
дегідробензену



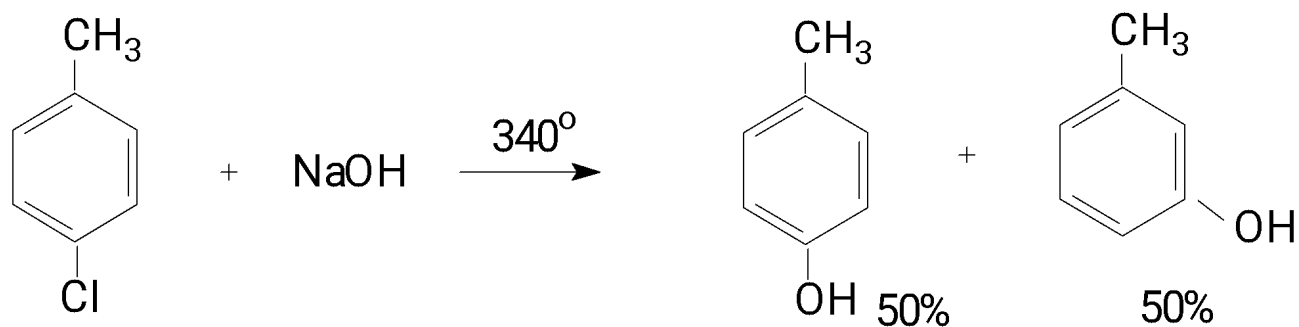
Ääääđi áái çái

- Будова дегідробензену може бути зображена набором граничних структур:

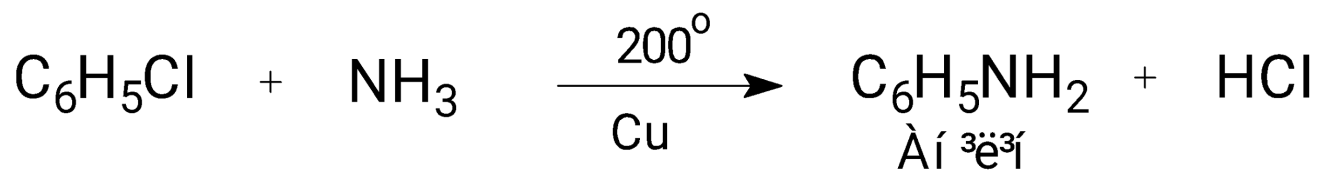




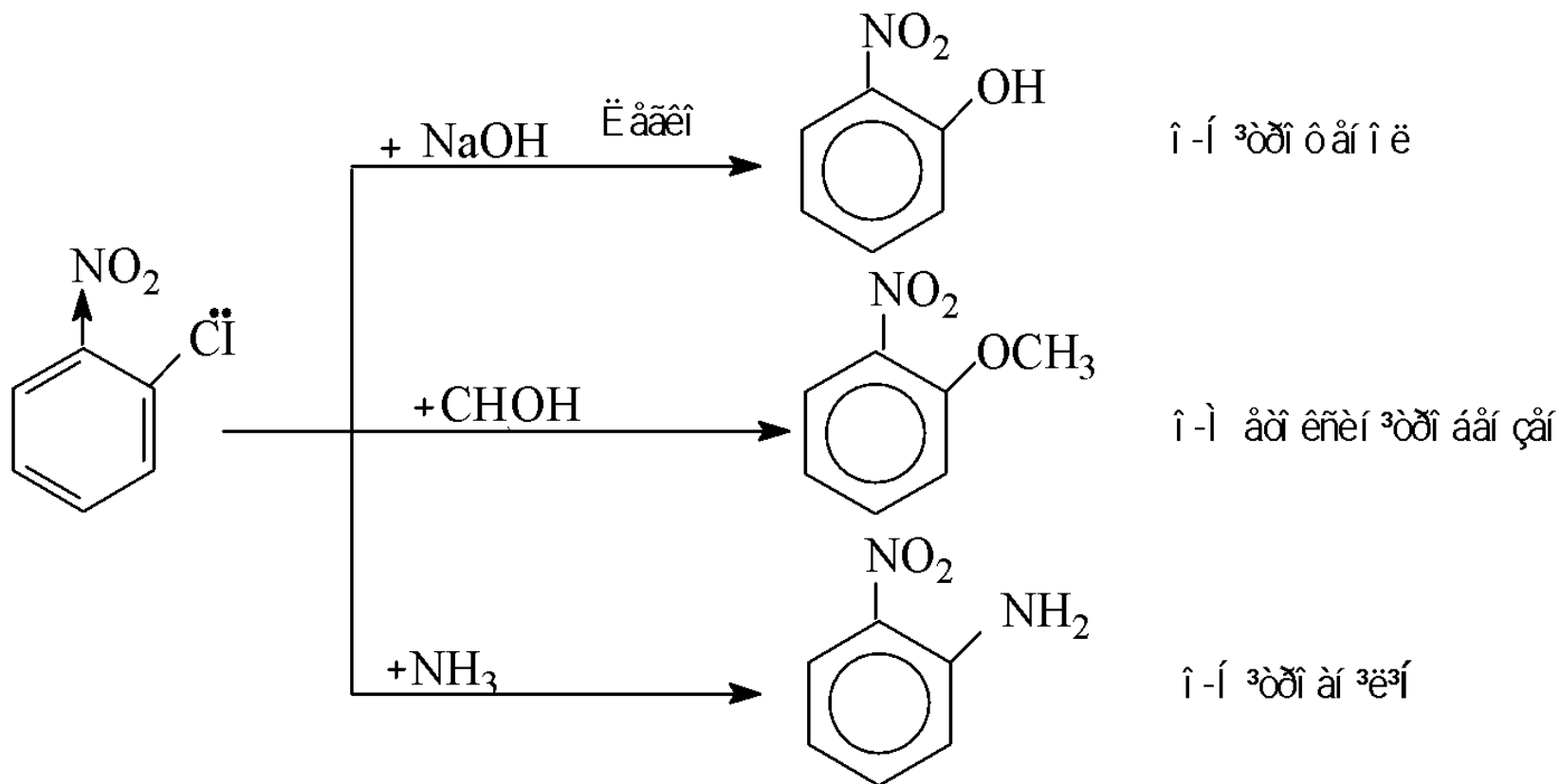
- Підтвердженням даного механізму є те, що група Nu не завжди займає положення, яке до неї займав галоген.



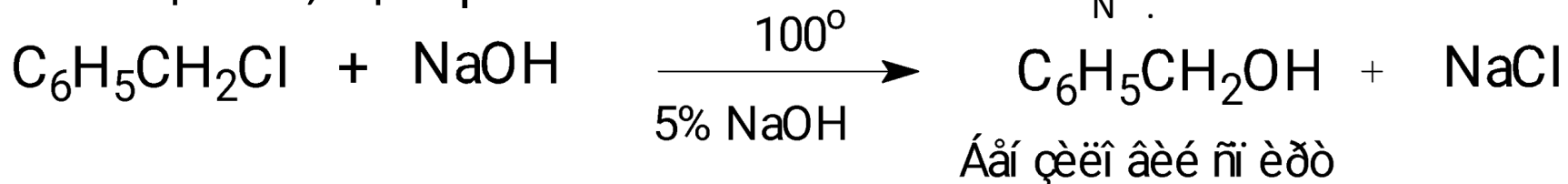
- Амінування також протікає в жорстких умовах, за механізмом (S_N)



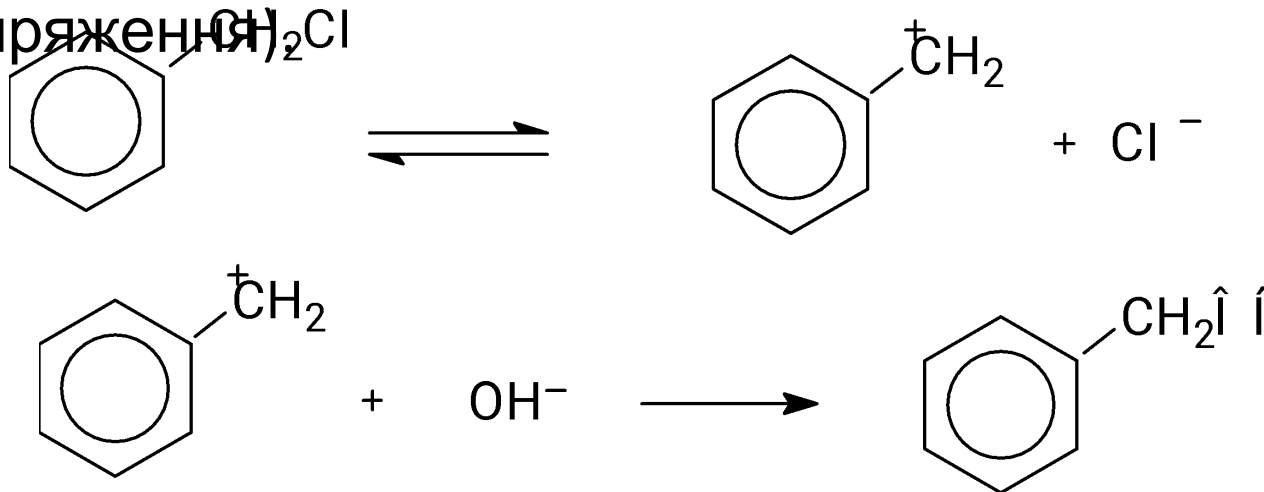
- Реакція нуклеофільного заміщення протікає значно легше у випадку наявності в ароматичному ядрі в *o*- або *l*-положеннях відносно галогену електроноакцепторних груп (замісників II-роду).



Якщо ж атом галогену стоїть не в ядрі, а в бічному ланцюзі, він легко вступає в реакції нуклеофільного заміщення, що протікає за механізмом S_N1 .



- Рухливість галогену при цьому пояснюється високою стабільністю бензильного карбокатиону за рахунок спряження π -електронної системи бензену і вільної $2p$ -орбіталі атома вуглецю бічного ланцюга (π - ρ -спряження).



Реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі

- Реакції електрофільного заміщення у бензеновому ядрі галогенопохідних протікають з утворенням о- і п-ізомерів важче, ніж у незаміщеного бензену.

