

Bài
51

DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

- Biết phân loại, đồng phân, danh pháp, tính chất vật lí của dẫn xuất halogen.
- Hiểu phản ứng thế và phản ứng tách của dẫn xuất halogen.
- Biết ứng dụng của dẫn xuất halogen.

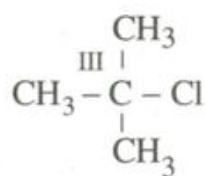
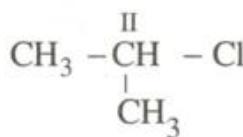
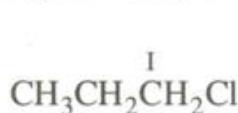
I - KHÁI NIỆM, PHÂN LOẠI, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Khái niệm

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen ta được **dẫn xuất halogen của hiđrocacbon**, thường gọi tắt là **dẫn xuất halogen**.

2. Phân loại

- Dẫn xuất halogen gồm có dẫn xuất flo, dẫn xuất clo, dẫn xuất brom, dẫn xuất iot và **dẫn xuất chứa đồng thời một vài halogen khác nhau**.
- Dựa theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, người ta phân thành các loại sau :
Dẫn xuất halogen no : CH_2FCl ; $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{I}$
Dẫn xuất halogen không no : $\text{CF}_2=\text{CF}_2$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$; $\text{CH}_2=\text{CH}\text{CH}_2-\text{Br}$
Dẫn xuất halogen thơm : $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
- Bậc của dẫn xuất halogen bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen. *Thí dụ :*

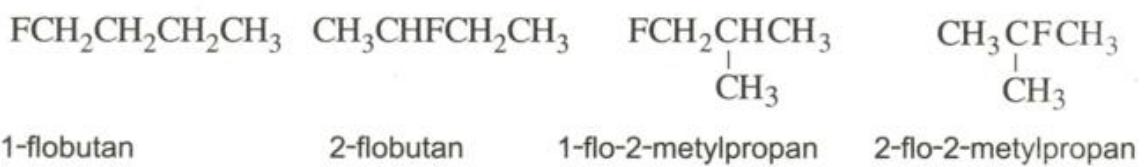


(Dẫn xuất halogen bậc I) (Dẫn xuất halogen bậc II) (Dẫn xuất halogen bậc III)

3. Đồng phân và danh pháp

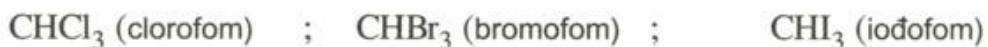
a) Đồng phân

Dẫn xuất halogen có đồng phân mạch cacbon như ở hiđrocacbon, đồng thời có đồng phân vị trí nhóm chức. *Thí dụ :*



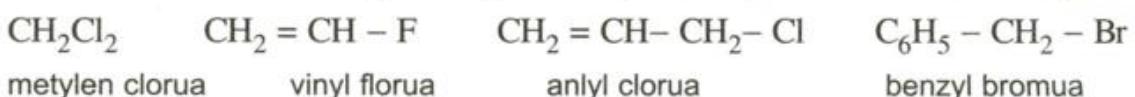
b) Tên thông thường

Có một số ít dẫn xuất halogen được gọi theo tên thông thường. *Thí dụ :*



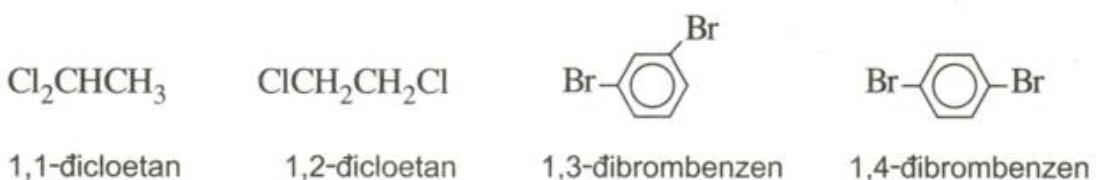
c) Tên gốc - chức

Tên của các dẫn xuất halogen đơn giản cấu tạo từ **tên gốc hiđrocacbon + halogenua** :



d) Tên thay thế

Trong trường hợp chung, dẫn xuất halogen được gọi theo tên thay thế, tức là coi các **nguyên tử halogen là những nhóm thế** đính vào mạch chính của hiđrocacbon :



II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Ở điều kiện thường, các dẫn xuất monohalogen có phân tử khối nhỏ như CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br là những chất khí. Các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn thường ở thể lỏng, nặng hơn nước, *thí dụ* : CH_3I , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , $C_2H_4Cl_2$, C_6H_5Br ,...

Những dẫn xuất polihalogen có phân tử khối lớn hơn nữa ở thể rắn, *thí dụ* : CHI_3 , $C_6H_6Cl_6$,...

- Các dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi không phân cực như hiđrocacbon, etc,...

- Nhiều dẫn xuất halogen có hoạt tính sinh học cao, chẳng hạn như $CHCl_3$ có tác dụng gây mê, $C_6H_6Cl_6$ có tác dụng diệt sâu bọ,...

III - TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng thế nguyên tử halogen bằng nhóm -OH

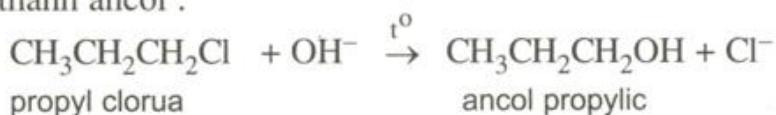
Người ta tiến hành thí nghiệm song song với 3 chất lỏng đại diện cho ankyl halogenua, anlyl halogenua và phenyl halogenua. Cách tiến hành và kết quả được trình bày như ở bảng 8.1.

Bảng 8.1. Thí nghiệm thế Cl bằng OH

Dẫn xuất halogen đã rửa sạch Cl ⁻	Lắc với nước, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO ₃ , nhô vào đó dd AgNO ₃	Đun sôi với nước, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO ₃ , nhô vào đó dd AgNO ₃	Đun với dd NaOH, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO ₃ , nhô vào đó dd AgNO ₃
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl (Propyl clorua)	Không có kết tủa	Không có kết tủa	Có AgCl kết tủa
CH ₂ =CHCH ₂ Cl (Anlyl clorua)	Không có kết tủa	Có AgCl kết tủa	Có AgCl kết tủa
C ₆ H ₅ Cl (Phenyl Clorua)	Không có kết tủa	Không có kết tủa	Không có kết tủa

Giải thích :

– Dẫn xuất loại ankyl halogenua không phản ứng với nước ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi, nhưng bị thuỷ phân khi đun nóng với dung dịch kiềm tạo thành ancol :



Cl⁻ sinh ra được nhận biết bằng AgNO₃ dưới dạng AgCl kết tủa.

– Dẫn xuất loại anlyl halogenua bị thuỷ phân ngay khi đun sôi với nước :

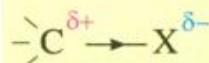


– Dẫn xuất loại phenyl halogenua (halogen đính trực tiếp với vòng benzen) không phản ứng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi. Chúng chỉ phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao, thí dụ :



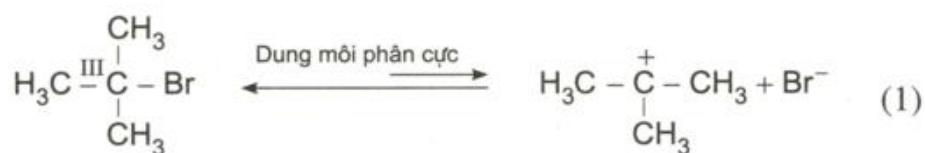
Sơ lược về cơ chế phản ứng thế nguyên tử halogen

Độ âm điện của halogen nói chung đều lớn hơn của cacbon. Vì thế liên kết cacbon-halogen là liên kết phân cực, halogen mang một phần điện tích âm còn cacbon mang một phần điện tích dương.



Tuỳ thuộc vào bản chất của dẫn xuất halogen và điều kiện tiến hành phản ứng, sự thế nguyên tử halogen có thể xảy ra theo những cơ chế khác nhau.

Thí dụ : Dẫn xuất halogen no bậc III dưới tác dụng của dung môi phân cực bị phân cắt dị li ở mức độ không đáng kể (vì chiều nghịch luôn chiếm ưu thế) :



Cacbocation sinh ra kết hợp ngay với OH^- tạo thành ancol :



Giai đoạn (2) xảy ra nhanh và không thuận nghịch, vì thế nó làm cho cân bằng (1) chuyển dịch về phía phải, dẫn tới sự thế hoàn toàn Br bằng OH.

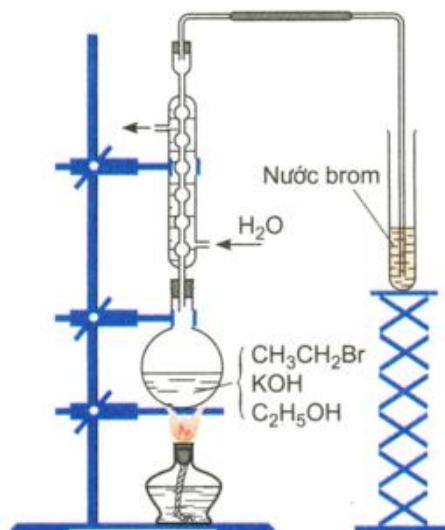
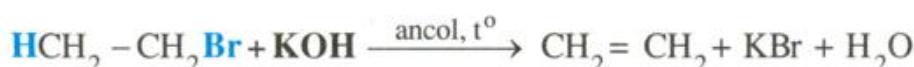
2. Phản ứng tách hidro halogenua

a) Thực nghiệm

Đun sôi dung dịch gồm $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ và KOH trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Nhận biết khí sinh ra bằng nước brom (hình 8.1).

b) Giải thích

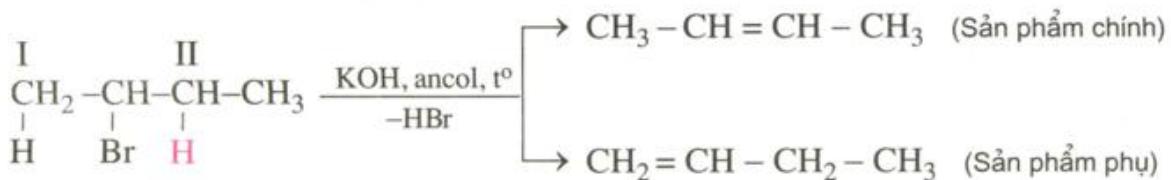
Khí sinh ra làm mất màu nước brom đồng thời tạo thành những giọt chất lỏng không tan trong nước ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), khí đó là $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (etilen). Điều đó chứng tỏ đã xảy ra phản ứng tách HBr khỏi $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$:



Hình 8.1 - Thí nghiệm tách HBr từ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

c) Hướng của phản ứng tách hidro halogenua

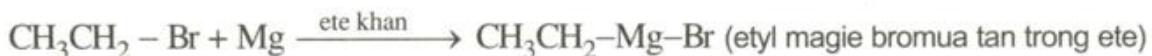
Thí dụ :



Quy tắc Zai-xép : Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen, nguyên tử halogen (X) ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh.

3. Phản ứng với magie

Cho bột magie vào đietyl ete (C₂H₅OC₂H₅) khan, khuấy mạnh. Bột Mg không biến đổi gì. Nhỏ từ từ vào đó etyl bromua, khuấy đều. Bột magie dần dần tan hết, ta thu được một dung dịch đồng nhất.



Etyl magie bromua có liên kết trực tiếp giữa cacbon và kim loại (C – Mg) vì thế nó thuộc loại hợp chất *cơ kim* (hữu cơ – kim loại). Liên kết C – Mg là trung tâm phản ứng. Hợp chất cơ magie tác dụng nhanh với những hợp chất có H linh động như (nước, ancol,...) và tác dụng với khí cacbonic,...

IV - ỨNG DỤNG

1. Làm dung môi

Metylen clorua, clorofom, cacbon tetrachlorua, 1,2-đicloetan là những chất lỏng hòa tan được nhiều chất hữu cơ đồng thời chúng còn dễ bay hơi, dễ giải phóng khỏi hỗn hợp, vì thế được dùng làm dung môi để hòa tan hoặc để tinh chế các chất trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp.

2. Làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ

Các dẫn xuất halogen của etilen, của butadien được dùng làm monome để tổng hợp các polime quan trọng. *Thí dụ* CH₂ = CHCl tổng hợp ra PVC dùng chế tạo một số loại ống dẫn, vải giả da,..., CF₂ = CF₂ tổng hợp ra teflon, một polime siêu bền dùng làm những vật liệu chịu kiềm, chịu axit, chịu mài mòn,... Teflon bền với nhiệt tới trên 300°C nên được dùng làm lớp phủ chống bám dính cho xoong, chảo, thùng chứa.

3. Các ứng dụng khác

Dẫn xuất halogen thường là những hợp chất có hoạt tính sinh học rất đa dạng. *Thí dụ* CHCl_3 , $\text{ClBrCH}-\text{CF}_3$ được dùng làm chất gây mê trong phẫu thuật.

Nhiều dẫn xuất polihalogen có tác dụng diệt sâu bọ trước đây được dùng nhiều trong nông nghiệp, như $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, nhưng chúng cũng gây tác hại lâu dài đối với môi trường nên ngày nay đã không được sử dụng nữa.

Rất nhiều chất phòng trừ dịch hại, diệt cỏ, kích thích sinh trưởng thực vật có chứa halogen (thường là clo) hiện nay vẫn đang được sử dụng và mang những ích lợi trong sản xuất nông nghiệp.

CFCl_3 và CF_2Cl_2 trước đây được dùng phổ biến trong các máy lạnh, hộp xịt ngày nay đang bị cấm sử dụng, do chúng gây tác hại cho tầng ozon.

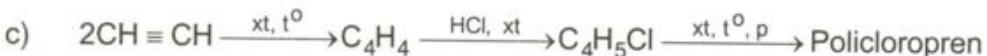
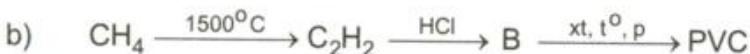
BÀI TẬP

- Gọi tên các dẫn xuất halogen sau theo 2 cách và chỉ rõ bậc của chúng.
 - CH_3I , CHI_3 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, $m\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$
- Hãy viết công thức biểu diễn cấu trúc và gọi tên các đồng phân cấu tạo ứng với công thức phân tử:
 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$; b) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$.
- Nhiệt độ sôi ($^{\circ}\text{C}$) của một số dẫn xuất halogen cho trong bảng sau :

Công thức	X = F	X = Cl	X = Br	X = I	X = H
CH_3X	- 78	- 24	4	42	
CHX_3	- 82	61	150	Thăng hoa ở 210	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	- 38	12	38	72	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	- 3	47	71	102	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	- 10	36	60	89	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	85	132	156	188	

- Hãy cho biết sự biến đổi nhiệt độ sôi ghi trong bảng có theo quy luật nào không ?
- Hãy ghi nhiệt độ sôi của các hiđrocacbon vào cột cuối cùng của bảng và so sánh với nhiệt độ sôi của các dẫn xuất halogen tương ứng rồi rút ra nhận xét.

4. Hãy ghép các chất được kí hiệu bởi các chữ cái ở cột bên phải vào các loại dẫn xuất halogen ở cột bên trái sao cho phù hợp.
- a) Dẫn xuất halogen loại ankyl A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$
 - b) Dẫn xuất halogen loại anlyl B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{C}_6\text{H}_5$
 - c) Dẫn xuất halogen loại phenyl C. $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 - d) Dẫn xuất halogen loại vinyl D. $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
5. Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng sau và gọi tên sản phẩm tạo thành :
- a) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ với dung dịch $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, đun nóng.
 - b) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ với dung dịch KOH/ancol , đun nóng.
6. Hãy hoàn thành các sơ đồ phản ứng tổng hợp PVC và policloropren cho dưới đây và cho biết hiện nay PVC được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng nào ?



7. Hãy phân biệt các chất sau bằng phương pháp hoá học :

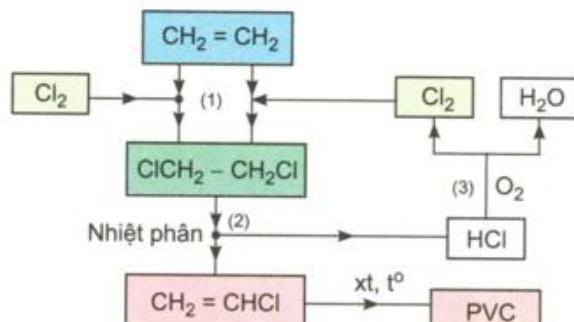
- a) Hexyl bromua, brombenzen, 1-brombut-2-en.
- b) 1-Clopent-2-en, pent-2-en, 1-clopentan.

8. Trong công nghiệp, ngày nay người ta điều chế poli(vinyl clorua) (PVC) theo sơ đồ kĩ thuật như ở hình bên :

a) Từ sơ đồ kĩ thuật đã cho, hãy viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra ở giai đoạn clo hoá (1), giai đoạn nhiệt phân (2) và giai đoạn chuyển HCl thành Cl_2 (3).

b) Nêu ưu điểm của sơ đồ này so với sơ đồ điều chế PVC cho ở câu (b) bài tập 6.

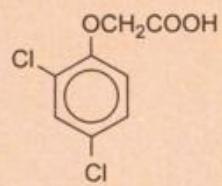
c) Tính thể tích khí etilen và khí clo (đktc) cần để sản xuất 1 tấn PVC theo sơ đồ trên, giả sử các phản ứng đều đạt hiệu suất 100%.



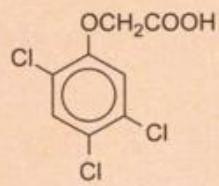


2,4-D, 2,4,5-T VÀ ĐIOXIN

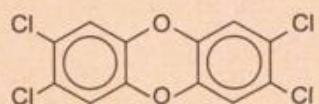
Vào khoảng những năm 1940 - 1948, người ta phát hiện thấy rằng axit 2,4-diclophenoxiaxetic (2,4-D), axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic (2,4,5-T) ở nồng độ cỡ phần triệu có tác dụng kích thích sự sinh trưởng thực vật nhưng ở nồng độ cao hơn chúng có tác dụng tiêu diệt cây cỏ. Từ đó chúng được sản xuất ở quy mô công nghiệp dùng làm chất diệt cỏ phát quang rùng rợn. Trong quá trình sản xuất 2,4-D và 2,4,5-T từ phenol luôn tạo ra một lượng nhỏ tạp chất là dioxin. Đó là một chất cực độc, tác dụng ngay ở nồng độ cực nhỏ (cỡ phần tí), gây ra những tai họa cực kỳ nguy hiểm (ung thư, quái thai, dị tật,...).



2,4 - D



2,4,5 - T



dioxin

Trong cuộc chiến tranh ở Việt Nam, Đế quốc Mĩ đã rái xuống Miền Nam nước ta hàng vạn tấn chất độc màu da cam trong đó có chứa 2,4-D, 2,4,5-T và dioxin mà hậu quả của nó vẫn còn cho đến ngày nay.