

# DẪN XUẤT HALOGEN - ALCOHOL - PHENOL

## PHẦN 1. LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

### I. DẪN XUẤT HALOGEN

#### 1. Khái niệm, phân loại, đồng phân và danh pháp

##### a) Khái niệm

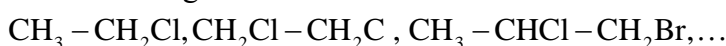
Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hydrogen trong phân tử hydrocarbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen ta được dẫn xuất halogen của hydrocarbon, thường gọi tắt là dẫn xuất halogen.

##### b) Phân loại

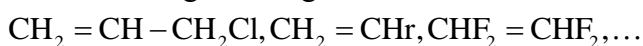
- Dựa vào nguyên tố halogen chia dẫn xuất halogen gồm có dẫn xuất của flourine, chlorine, bromine, iodine và dẫn xuất chứa đồng thời một vài halogen khác,

- Dựa theo cấu tạo của gốc hydrocarbon, người ta phân thành ba loại:

Dẫn xuất halogen no:



Dẫn xuất halogen không no:

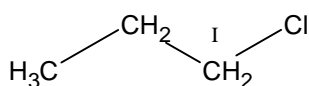


Dẫn xuất thơm:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I}, \dots$

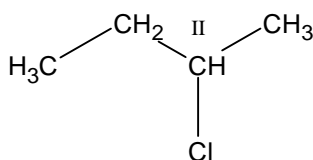
- Dựa vào bậc chia thành 3 loại: dẫn xuất bậc 1, dẫn xuất bậc 2, dẫn xuất bậc 3.

Bậc của dẫn xuất halogen bằng bậc của nguyên tử carbon liên kết với nguyên tử halogen.

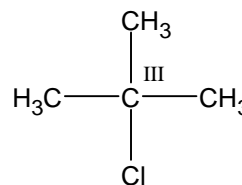
Ví dụ:



*Dẫn xuất bậc I*



*Dẫn xuất bậc II*



*Dẫn xuất bậc III*

- Dựa vào khả năng tham gia phản ứng thế halogen (X) bằng nhóm OH người ta phân làm 3 loại:

(1) Dẫn xuất alkyl halogen:  $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \dots$

(2) Dẫn xuất anlyl halogen hoặc benzyl halogen:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}, \dots$

(3) Dẫn xuất vinyl halogen hoặc phenyl halogen:  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}, \dots$

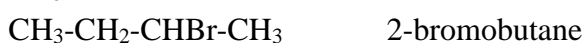
##### c) Đồng phân

Dẫn xuất halogen có hai loại đồng phân là đồng phân cấu tạo và đồng phân cấu hình (đồng phân hình học và đồng phân quang học).

##### $\alpha$ ) Đồng phân cấu tạo

Dẫn xuất halogen có đồng phân mạch carbon như ở hydrocarbon, đồng thời có đồng phân vị trí nhóm chức.

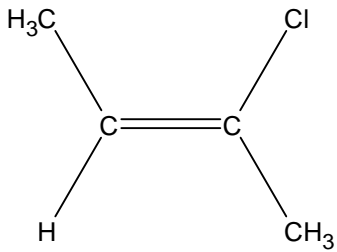
Ví dụ: Ứng với công thức  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  có các đồng phân cấu tạo:



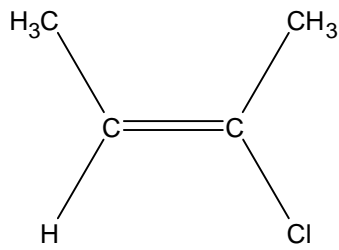
##### $\beta$ ) Đồng phân hình học và đồng phân quang học

- Đồng phân hình học

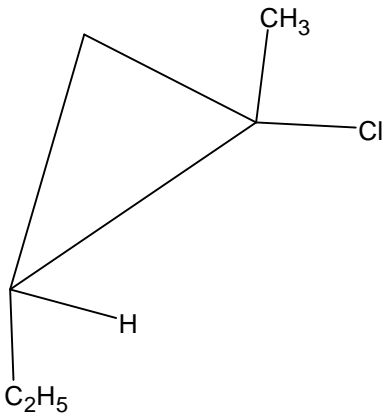
Ví dụ:



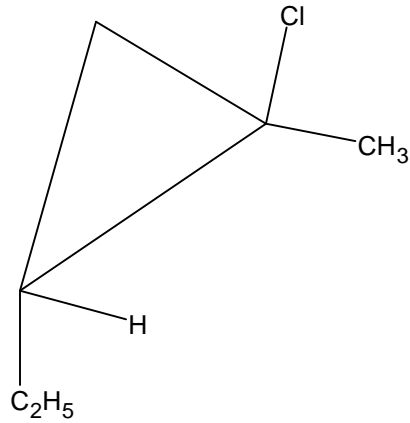
*(Z)* hay *cis*-2-chlorobut-2-ene



*(E)* hay *trans*-2-chlorobut-2-ene



*Cis*-1-chloro-2-ethyl-1-methylcyclopropane

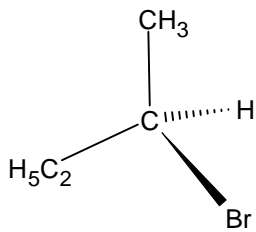


*Trans*-1-chloro-2-ethyl-1-methylcyclopropane

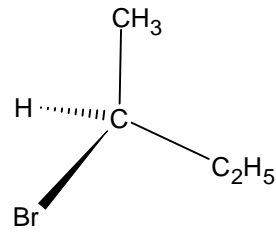
• Đồng phân quang học

Ví dụ:

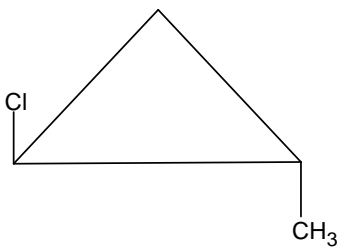
Mặt phẳng đối xứng



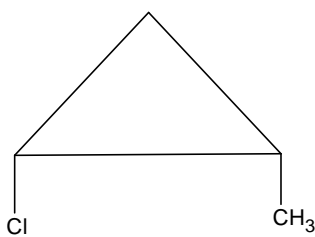
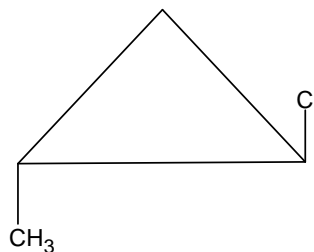
*(R)*-2-bromobutane



*(S)*-2-bromobutane



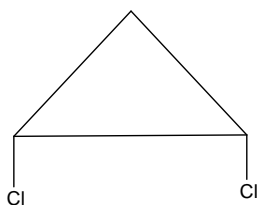
Đồng phân *E* cho cặp đối quang (*DL*)



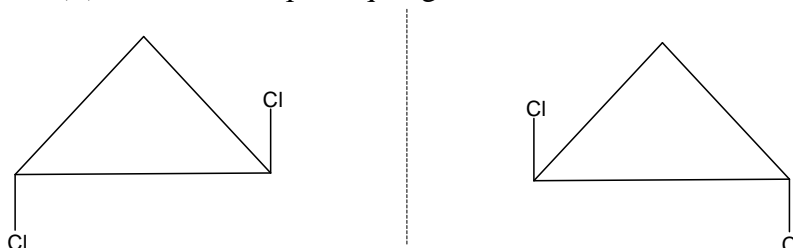
Đồng phân *Z* cho cặp đối quang (*DL*)

Đối với cyclopropane có 2 nhóm thế đồng nhất ở vị trí 1,2 thì đồng phân cis (2) không hoạt động quang. Nó là đồng phân loại meso.

Ví dụ:



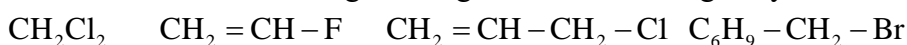
Còn đồng phân *trans* (E) lại cho một cặp đối quang:



#### d) Danh pháp

##### $\alpha$ ) Danh pháp gốc - chức

Tên của các dẫn xuất halogen đơn giản cấu tạo từ tên gốc hydrocarbon + halide:



methylene chloride    vinyl flouride    anlyl chloride    benzyl bromide

##### $\beta$ ) Tên thông thường

Có một số ít dẫn xuất halogen được gọi theo tên thông thường. Ví dụ:  $\text{CHCl}_3$ ; (chloroform)  $\text{CHBr}_3$  (bromoform)  $\text{CHI}_3$  (iodoform)  $\text{CHF}_3$  (flouroform)

##### $\gamma$ ) Tên thay thế

**Tên thay thế = vị trí halpgen – halogeno + tên hydrocarbon**

- Nếu halogen chỉ có một vị trí duy nhất thì không cần số chỉ của halogne
- Mạch carbon được đánh số ưu tiên từ phía gần nhánh hơn (từ nguyên tử halogen hoặc từ nhánh alkyl)
- Nếu có liên kết bội thì ưu tiên từ phía gần liên kết bội.
- Trong dẫn xuất halogen, có nhiều loại halogen khác nhau thì sắp xếp theo chữ cái.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$	bromoethane
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(Cl)-CH}_3$	2-chlorobutane
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(Cl)-CH}_3$	2-chloro-3-methylbutane
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH(Cl)-CH}_3$	4-chloropent-2-ene
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH(Cl)-CH}_3$	4-chloropent-2-yne
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(Br)-CH(Cl)-CH}_3$	3-bromo-2-chloropentane

Khi tất cả các nguyên tử hydrogen trong phân tử hydrocarbon được thay thế hệ bằng các nguyên tử halogen thì thêm tiếp đầu ngữ perhalogeno (perflouro, perchloro, perbromo, ...) vào tên của hydride nền mà không cần đến số chỉ vị trí của nguyên tử halogen. Ví dụ:



## 2. Tính chất vật lí

### a) Trạng thái

- Ở điều kiện thường, các dẫn xuất halogen có phần tử khối nhỏ như  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  là những chất khí. Các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn thường ở thể lỏng, nặng hơn nước. Ví dụ:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,

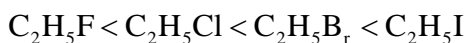
Những dẫn xuất polihalogen có phân tử khối lớn hơn nữa ở thể rắn. **Câu**  $\text{CHI}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ....

- Các dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước, tan tốt trong dung môi không phân cực như hydrocarbon, ether,...
- Nhiều dẫn xuất halogen có hoạt tính sinh học cao, chẳng hạn như  $\text{CHCl}_3$  có tác dụng gây mê,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  có tác dụng diệt sâu bọ,...

### b) Nhiệt độ sôi

• So với hydrocarbon có cùng bộ khung carbon, các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn và độ phân cực cũng lớn hơn, nên các dẫn xuất halogen có nhiệt độ sôi cao hơn hydrocarbon tương ứng. Ví dụ: Nhiệt độ sôi của pentane là  $36^\circ\text{C}$  nhưng nhiệt độ sôi của brompentane là  $129,7^\circ\text{C}$ .

• Ở các dẫn xuất halogen có cùng khung carbon thì điểm sôi và khối lượng riêng (D) tăng dần từ dẫn xuất flourine đến dẫn xuất iodine. Ví dụ: Nhiệt độ sôi tăng dần theo dãy các chất sau:



• Các dẫn xuất halogen có cùng số nguyên tử carbon và chứa cùng một loại halogen thì điểm sôi giảm dần từ dẫn xuất bậc I đến dẫn xuất bậc III do lực hút Van de Wall giảm. Ví dụ: Nhiệt độ sôi giảm dần theo dãy các chất sau:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} > \text{sec-C}_4\text{H}_9\text{Cl} > \text{tert-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$

**Hàng số vật lí của một số dẫn xuất halogen**

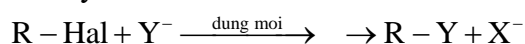
Dẫn xuất halogen	Dẫn xuất chloro		Dẫn xuất bromo		Dẫn xuất iodo	
	$t^0_{nc} (^\circ\text{C})$	d	$t^0_{nc} (^\circ\text{C})$	d	$t^0_{nc} (^\circ\text{C})$	d
<b>CH<sub>3</sub>-X</b>	-24	0,920	5	1,732	42	2,279
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-X</b>	13	0,910	38	1,430	72	1,933
<b>n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-X</b>	47	0,890	71	1,353	102	1,747
<b>i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-X</b>	37	0,860	60	1,310	89	1,703
<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-X</b>	78	0,884	102	1,275	131	1,617
<b>i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-X</b>	69	0,866	91	1,250	120	1,606
<b>sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-X</b>	68	0,871	91	1,251	119	-
<b>tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-X</b>	51	0,851	73	1,222	100	-
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-X</b>	132	1,107	156	1,499	188	1,832
<b>CHX<sub>3</sub></b>	61	1,498	150	2,890	Rắn	4,008
<b>CX<sub>4</sub></b>	77	1,594	190(rắn)	3,420	Rắn	4,320

## 3. Tính chất hóa học

### 3.1. Phản ứng thế

#### a) Khái quát

Phản ứng thế nguyên tử halogen (Cl, Br, I) trong các dẫn xuất halogen (RCl, RB, RI) với tác nhân nucleophile  $\text{Y}^-$  xảy ra theo sơ đồ sau:



Tác nhân nucleophile  $\text{Y}^-$  có thể là:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RNHR}$

$\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , ...

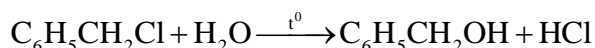
Sau đây là một vài thí dụ về phản ứng thế của dẫn xuất halogen:

#### α) Phản ứng thủy phân

• *Tác dụng với nước nóng*

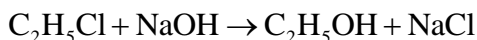
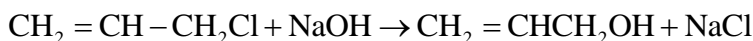
Các dẫn xuất (1), (3) không tác dụng với nước ở cả nhiệt độ thường và đun nóng.

Dẫn xuất (2) tác dụng với nước khi đun sôi.

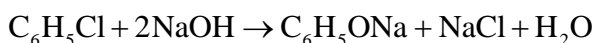


• *Tác dụng với dung dịch kiềm*

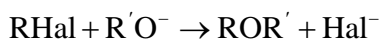
Các dẫn xuất (1), (2) tác dụng được với dung dịch kiềm loãng, nóng. Trong đó dẫn xuất (2) phản ứng dễ dàng hơn dẫn xuất (1).



Dẫn xuất (3) không phản ứng với dung dịch kiềm loãng ngay cả khi đun nóng. Tuy nhiên ở nhiệt độ và áp suất cao thì dẫn xuất phenyl halogen có khả năng tham gia phản ứng với kiềm đặc.

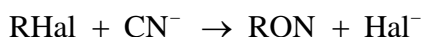


β) Phản ứng điều chế ether, phản ứng Williamson

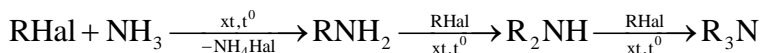


γ) Phản ứng điều chế ester:  $\text{R}'\text{Br} + \text{RCOOAg} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{AgBr}$

δ) Phản ứng điều chế hợp chất nitrile



ε) Phản ứng ankyl hóa theo Hofmann

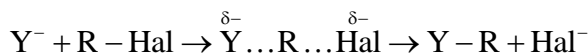


## b) Cơ chế phản ứng thế

Phản ứng thế các nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogen có thể xảy ra theo cơ chế thế nucleophile đơn phân tử ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) hay lưỡng phân tử ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hydrocarbon, tác nhân nucleophile, dung môi và các yếu tố khác.

a) Phản ứng thế nucleophile lưỡng phân tử,  $\text{S}_{\text{N}}2$

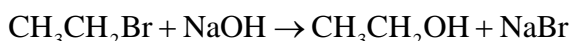
Đặc điểm cơ bản của phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  là hình thành phức hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp trong quá trình phản ứng, chứ không tạo ra sản phẩm trung gian. Khi tác nhân nucleophile đến gần chất phản ứng, liên kết mới giữa carbon với nhóm Y được hình thành đồng thời với sự yếu đi và đứt ra của liên kết có C-Hal. Như vậy, cả hai thành phần của hỗn hợp phản ứng (tác nhân  $\text{Y}^-$  và chất phản ứng RHal) đều tham gia vào giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng tức là giai đoạn tạo ra trạng thái chuyển tiếp:



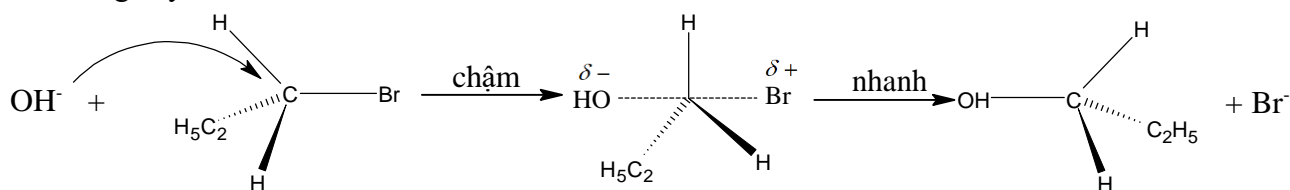
Tốc độ phản ứng:  $v = k[\text{RHal}][\text{Y}^-]$ .

Xét về phương diện không gian trong phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  ta thấy sự tấn công của tác nhân  $\text{Y}^-$  vào nguyên tử carbon trong phân tử  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}-\text{Hal}$  có thể xảy ra theo hai khả năng. Một là tấn công từ phía đối diện với nhóm Hal, hình thành trạng thái chuyển tiếp I và cuối cùng tạo ra sản phẩm  $\text{Y}-\text{C} \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$  với cấu hình khác với cấu hình hợp chất ban đầu. Hai là, tấn công từ phía có nhóm Hal, sinh ra trạng thái chuyển tiếp II và sản phẩm của phản ứng  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}-\text{Y}$  có cấu hình giống với cấu hình hợp chất ban đầu. Ở cấu tạo I các liên kết C-R nằm trên một mặt phẳng hay gần như vậy, các nhóm Y và Hal có bản chất giống nhau được phân bố xa nhau và ở trên một đường thẳng xuyên qua nguyên tử carbon trung tâm, trong khi đó ở cấu tạo II, Y và Hal được phân bố gần nhau. Do đó cấu tạo I nghèo năng lượng hay ổn định hơn cấu tạo II và phản ứng xảy ra theo hướng tạo ra trạng thái chuyển tiếp I với sự hình thành sản phẩm có sự quay đảo cấu hình đối với chất ban đầu.

**Ví dụ:** Thủy phân etylbromide trong dung dịch NaOH tạo ra ethyl alcohol.



Phản ứng xảy ra theo cơ chế  $\text{S}_{\text{N}}2$  như sau:



β) Phản ứng thế nucleophile đơn phân tử,  $\text{S}_{\text{N}}1$

Khác với phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}2$  chỉ có một giai đoạn, phản ứng  $\text{S}_{\text{N}}1$  xảy ra làm hai giai đoạn, và sự phân cắt liên kết cũ C-Hal không đồng thời với sự hình thành liên kết mới C-Y. Ở giai đoạn đầu nhóm Hal bị tách ra dưới dạng anion  $\text{Hal}^-$  tạo thành cacbocation, cation này được solvat hóa ít nhiều. Thường