

# Chương IV. HIĐROCACBON NO

Thời lượng: 8 tiết (5 tiết lý thuyết + 3 tiết bài tập)

## A. Mục đích – Yêu cầu

### Kiến thức trọng tâm

#### I. Ankan

1. Đồng phân, danh pháp.
2. Phản ứng thế gốc  $S_R$ .
3. Một số phương pháp điều chế ankan.

#### II. Xicloankan

1. Đồng phân: đơn vòng, đa vòng (dạng bixiclo, spiro). Đồng phân lập thể.
2. Phản ứng cộng mở vòng 3, 4 cạnh. Phản ứng thế gốc ở các vòng vừa và trung bình.
3. Một số phương pháp điều chế xicloankan.

## B. Nội dung bài giảng

- Hidrocacbon no là loại hidrocacbon mà trong phân tử của chúng, các nguyên tử liên kết với nhau chỉ bằng lk đơn (lk  $\sigma$ ). Hidrocacbon no được chia thành 2 loại: ankan và xicloankan.
- Hidrocacbon no rất phổ biến trong thiên nhiên. Metan được tạo thành từ sự phân hủy yếm khí các hchc (khí thiên nhiên) và khí dầu mỏ (khí đồng hành). Các ankan từ  $C_1$ - $C_{40}$  là thành phần chính của dầu mỏ, trong thực vật cũng gặp các hidrocacbon no  $C_{10}$ - $C_{37}$ .

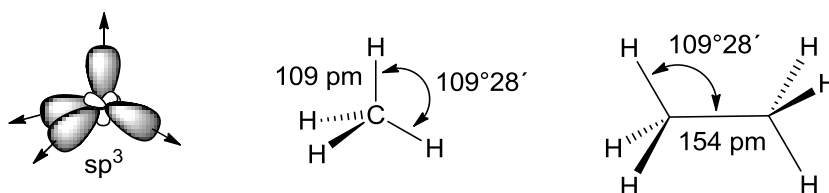
## Bài 1: Ankan

### I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp

1. **Khái niệm:** ankan là những hidrocacbon no mạch hở, có công thức chung  $C_nH_{2n+2}$  ( $n \geq 1$ ).

#### 2. Cấu trúc

- Ở ankan, các nguyên tử C đều ở trạng thái lai hóa  $sp^3$ . Mỗi nguyên tử C nằm ở tâm của tứ diện mà 4 đỉnh là các nguyên tử H hoặc C. Các góc hóa trị xấp xỉ  $109^\circ 28'$ . Ví dụ:  $CH_4$ ,  $C_2H_6$



- Đối với các ankan đồng phân thì cấu trúc phức tạp hơn (tuy nhiên các thông số về góc hóa trị, độ dài lk, bán kính VdV không biến đổi nhiều so với  $CH_4$ ). Ở các ankan cao xuất hiện các đồng phân cấu dạng. Đáng chú ý nhất là dạng syn, anti và che khuất (đã nói trong phần cấu dạng ở chương trước).

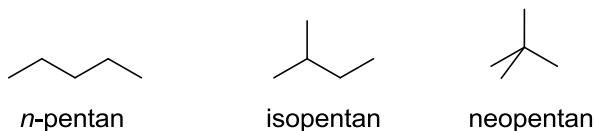
#### 3. Đồng phân

a) **Đồng phân cấu tạo:** khi thay đổi trật tự sắp xếp các nguyên tử C thì ở ankan sẽ xuất hiện đp cấu tạo.

- **Khái niệm bậc nguyên tử C:** khi 1 nguyên tử C lk trực tiếp với 1 ng tử C khác thì nguyên tử C đó được coi là C bậc I, ... Nguyên tử H lk với C bậc I cũng được gọi là H bậc I, ...
- **Các dạng mạch cacbon:**

- Các ankan mạch thẳng (không phân nhánh) được gọi là *n*-ankan (*n*: normal): chỉ gồm C bậc I và II.

- Khi phân tử có từ 4C trở lên, ngoài *n*-ankan còn có ankan phân nhánh với C bậc III và IV.



b) Đồng phân cấu hình (đập lập thể): khi  $n \geq 7$  thì ở ankan xuất hiện đp quang học

#### 4. Danh pháp

a) Ankan không phân nhánh

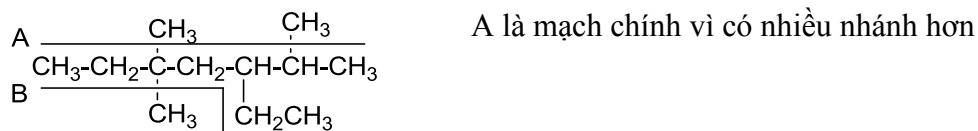
- Theo dp IUPAC, bốn ankan đầu tiên: metan, etan, propan và butan
- Các ankan tiếp theo: **phần nền** (chỉ số lượng nguyên tử C trong phân tử) + hậu tố „**an**“

| n | Ankan                                                           |        | Ankyl                                                             |        |
|---|-----------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------|--------|
|   | Công thức                                                       | Tên    | Công thức                                                         | Tên    |
| 1 | CH <sub>4</sub>                                                 | Metan  | CH <sub>3</sub> -                                                 | metyl  |
| 2 | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                                 | Etan   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -                                 | etyl   |
| 3 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | Propan | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -                 | Propyl |
| 4 | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Butan  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | Butyl  |
| 5 | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | Pentan | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - | Pentyl |

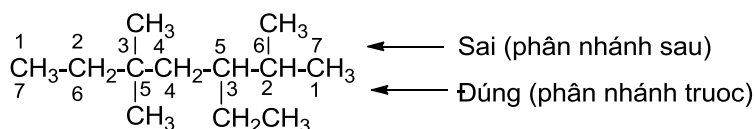
b) Ankan phân nhánh

- Các bước gọi tên một ankan phân nhánh theo IUPAC

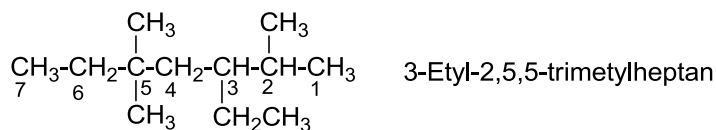
- *Xác định mạch chính* của phân tử. Đó là mạch dài nhất và có nhiều nhóm thế nhất.



- *Đánh số mạch chính* từ đầu nào phân nhánh sớm hơn, sao cho nhánh số chỉ của nhánh là nhỏ nhất (nếu có nhiều nhánh mà các cách đánh số khác nhau dẫn tới hai bộ „locant“ khác nhau thì so sánh hai bộ đó theo từng cặp locant, chọn bộ nào có locant nhỏ hơn trong lần gặp đầu tiên).



- *Tên ankan*= **số chỉ vị trí nhánh** + **độ bội** + **tên nhánh** (theo thứ tự chữ cái, ko tính chữ cái chỉ độ bội) + **tên mạch chính**. Dùng dấu gạch ngang nối chỉ số với tên nhánh, dấu phẩy để phân cách 2 chỉ số cạnh nhau. Tên nhánh cuối cùng được viết liền với tên mạch chính.



b) Tên của gốc hiđrocacbon no

- Nhóm nguyên tử còn lại sau khi bỏ bớt một nguyên tử H: nhóm ankyl (bỏ 2 nguyên tử H: ankyliden, bỏ 3 nguyên tử H: ankin?). Tên của gốc ankyl= tên ankan tương ứng bỏ đuôi „an“, thêm đuôi „yl“.

## II. Tính chất vật lý

### 1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy

- Nhiệt độ sôi phụ thuộc vào:
  - Khối lượng phân tử* (liên quan đến chuyển động nhiệt của phân tử)
  - Tương tác giữa các phân tử*: Lực hút VdV: các phân tử ankan gần như ko phân cực, do đó tương tác khuếch tán sẽ đóng vai trò quyết định. Tương tác khuếch tán phụ thuộc vào diện tích tiếp xúc giữa các phân tử.
- Nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc vào:
  - Khối lượng phân tử*
  - Tính đối xứng của phân tử*
  - Lực tương tác giữa các phân tử* (lk H, lực hút VandeVan)

Ví dụ: giải thích sự biến thiên  $t^{\circ}s$  và  $t^{\circ}nc$  trong dãy sau

|                               | Pentan | Isopentan | Neopentan |
|-------------------------------|--------|-----------|-----------|
| $t^{\circ}nc$ ( $^{\circ}C$ ) | -130   | -160      | -16       |
| $t^{\circ}s$ ( $^{\circ}C$ )  | 36     | 28        | 9,5       |

2. **Khối lượng riêng và tính tan**: ankan và các hidrocarbon nói chung hầu như không tan trong nước, tan tốt hơn trong các dung môi hữu cơ.

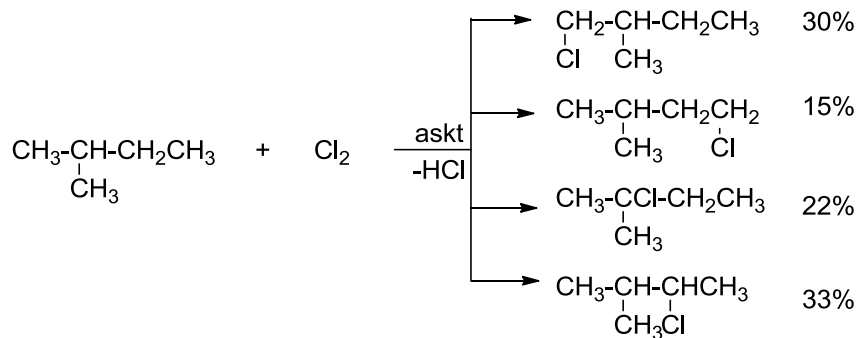
## III. Tính chất hóa học

- Đặc điểm chung**: Ankan (parafin) tương đối trơ về mặt hóa học ở đk thường. Ankan có khả năng phản ứng kém ngay cả với  $H_2SO_4$  đặc, kiềm đặc, chất oxi hóa ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , ...) và chất khử mạnh (Na, K, ...). Đó là do trong phân tử ankan chỉ gồm các liên kết  $\sigma$  bền vững, hầu như không phân cực và cũng rất khó bị phân cực hóa. Tuy nhiên, trong đk **có xúc tác,  $t^{\circ}$** , ankan có thể tham gia nhiều phản ứng **thế, tách, đồng phân hóa, oxi hóa, ...**. Các phản ứng của ankan thường xảy ra theo cơ chế đồng ly (**cơ chế gốc**) và thường dẫn tới sự hình thành hỗn hợp các đồng phân (hoặc đồng đẳng khi phân cắt mạch) do các lk C-H và C-C khá tương tự nhau về khả năng phản ứng.

### 1. Phản ứng halogen hóa

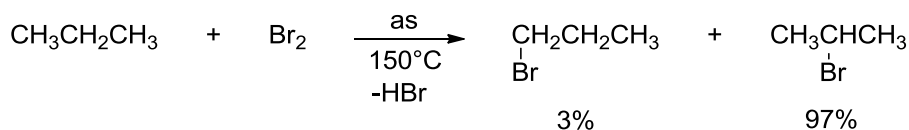
#### a. Phản ứng halogen hóa ankan

- Phản ứng **clo hóa** ankan được thực hiện dễ dàng khi chiếu sáng hay khi đun nóng hh ankan và clo đến khoảng  $200^{\circ}C$ . Phản ứng tỏa nhiệt tạo hỗn hợp đồng phân vị trí của sp thế mono (gồm các sp thế H các bậc khác nhau), đồng thời tạo ra các sản phẩm đi-, tri- và perclo (tùy thuộc vào điều kiện phản ứng). Ví dụ:

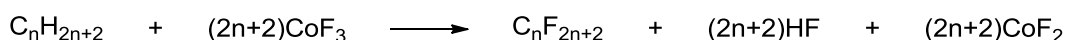


→ Như vậy, clo hóa không có tính chọn lọc rõ ràng. ***Sp thể H bậc cao không phải là sp chính!***

- Brom hóa đồng đẳng của metan xảy ra với tốc độ chậm hơn, tỏa nhiệt ít hơn so với phản ứng clo hóa (do có  $E_a$  lớn), nên dễ khống chế ở giai đoạn monobrom hóa. Phản ứng brom hóa có tính chọn lọc cao hơn clo hóa.



- Iot hóa ankan nói chung không xảy ra vì  $E_a$  lớn và phản ứng nghịch chiếm ưu thế. Ví dụ, phản ứng iot hóa metan xảy ra không đáng kể ở  $300^\circ\text{C}$ . Ở  $> 300^\circ\text{C}$ , phản ứng nghịch chiếm ưu thế.
- Flo hóa các ankan xảy ra mãnh liệt tạo thành perflo, đồng thời có sự cắt mạch C-C và C-H tạo thành  $\text{CF}_4$ , HF, C.... Để giảm bớt knpu của flo người ta phải pha loãng flo trong khí hiếm ở  $t^\circ$  thấp hoặc dùng  $\text{CoF}_3$ . Phản ứng flo trong đk này êm dịu hơn nhưng vẫn tạo thành dx perflo.



- Như vậy, mức độ hoạt động  $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$ . Nguyên nhân là vì năng lượng hoạt hóa ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng tăng từ Flo đến Iot, đồng thời từ phản ứng flo đến iot hóa, phản ứng từ tỏa nhiệt mạnh đến thu nhiệt.

### b. Cơ chế phản ứng thế gốc ( $S_R$ )

- Phản ứng thế gốc theo cơ chế dây chuyền xảy ra theo 3 giai đoạn chính: i. Khởi mào; ii. Phát triển mạch; iii. Tắt mạch (giải thích cơ chế  $S_R$  dựa trên phân tích ví dụ clo hóa isopentan ở trên)

### c. Qui tắc thế:

- Tỷ lệ % mỗi sp thể phụ thuộc vào bậc và số lượng mỗi nguyên tử H bị thế để tạo ra sản phẩm đó (hay nói cách khác là % sp phụ thuộc vào yếu tố knpu và yếu tố xác suất). Nếu gọi khả năng phản ứng tương đối của cacbon bậc i là  $r_i$  ( $i = 1 \div 3$ ) ta có công thức tính thành phần % của các sp thể như sau:

Trong đó:

$$\% (i) = \frac{n_i r_i}{\sum n_i r_i}$$

$r_i$ : knpu tương đối của H bậc i  
 $n_i$ : số lượng nguyên tử H bậc i  
 $\% (i)$ : % sp thể H bậc i

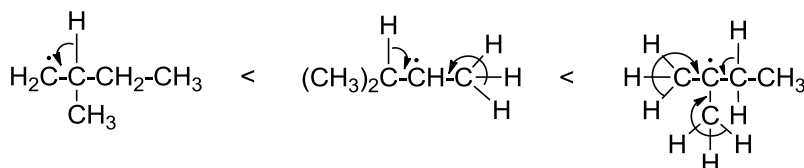
$$\longrightarrow r_i = \sum n_i r_i \frac{\% (i)}{n_i} \longrightarrow r_I : r_{II} : r_{III} = \frac{\% (I)}{n_I} : \frac{\% (II)}{n_{II}} : \frac{\% (III)}{n_{III}}$$

- Quay lại với ví dụ về phản ứng clo hóa isopentan ở trên, ta có knpu tương đối của H bậc I, II và III của isopentan là:

$$r_I : r_{II} : r_{III} = \frac{30+15}{9} : \frac{33}{2} : \frac{22}{1} = 1,0 : 3,3 : 4,4$$

- Như vậy, ở dưới 200°C, knpu H bậc I < bậc II < bậc III (**nhưng với phản ứng clo hóa thì sự chênh lệch này không nhiều nên % sp thể bị chi phối mạnh bởi số lượng H bậc tương ứng!**).

- ❖ Khi t° tăng thì sự chênh lệch về knpu giảm dần. Ở khoảng 600°C thì knpu H các bậc khác nhau là xấp xỉ bằng nhau, khi đó % sp thể chỉ phụ thuộc vào số lượng ng tử H có thể bị thay thế để tạo ra sp đó (yếu tố xác suất).
- Giải thích: giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là tạo gốc tự do. Năng lượng hoạt hóa của giai đoạn tạo gốc bậc III < bậc II < bậc I (có nên giải thích theo độ bền gốc không???) nên tốc độ tạo thành chúng càng lớn.

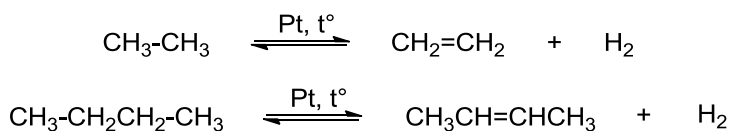


## 2. Phản ứng nhiệt phân (tự đọc)

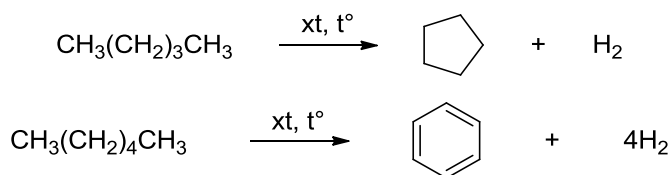
- Khi đun nóng ankan lên khoảng 300-400°C (tới 800°C với metan), các phân tử ankan vẫn không bị phân hủy. Ở nhiệt độ cao hơn hoặc có mặt chất xúc tác thì xảy ra phản ứng đề hidro hóa và phản ứng bẻ gãy lk C-C gọi là phản ứng cracking.

### a) Phản ứng đề hidro hóa

- Phản ứng tách hidro áp dụng chủ yếu với ankan có phân tử khối thấp. Ở t° cao, có mặt chất xt kim loại, các ankan C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> bị tách H tạo anken tương ứng.



- Ankan > C<sub>5</sub> có thể tạo xicloankan, từ C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> có thể tạo ra aren.



- Sản phẩm thu được là hỗn hợp nhiều hidrocarbon. Trong CN, người ta tách riêng chúng ra để làm nguyên liệu sản xuất các hóa chất khác.

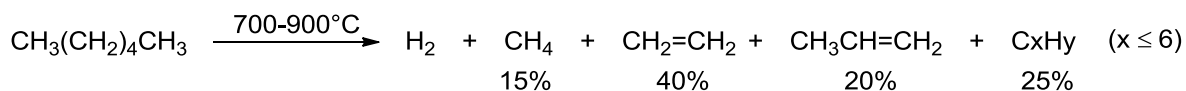
### b) Phản ứng cracking

- **Phản ứng cracking nhiệt**

- Khi đun nóng trên 500°C, mạch C của ankan bị bẻ gãy tạo thành hỗn hợp các ankan và anken với số nguyên tử C nhỏ hơn ankan ban đầu.

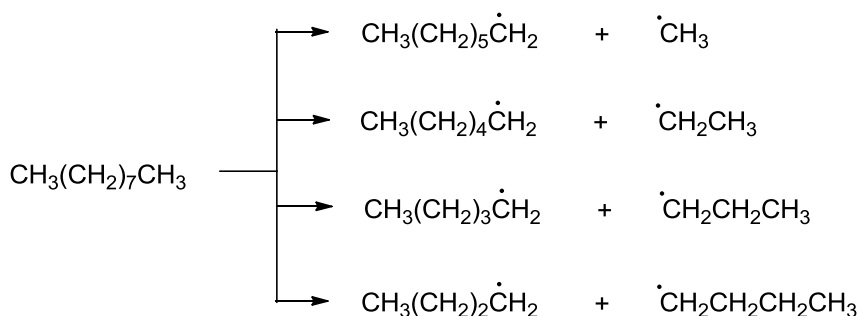


- Thành phần và tỉ lệ sp phụ thuộc vào  $t^\circ$  và thời gian phản ứng: thời gian và nhiệt độ càng cao thì mạch C càng ngắn. Ví dụ:



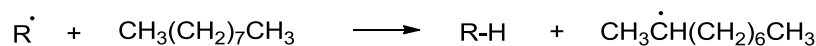
- Trong CN hóa dầu của thế kỉ XX, ng ta dùng pp cracking nhiệt để tạo ra hh ankan và anken từ  $\text{C}_5 \div \text{C}_{10}$  dùng làm xăng động cơ đốt trong.

- ❖ Cơ chế cracking nhiệt: cracking nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc. Khi cracking  $n$ -ankan, ở giai đoạn đầu, mọi lk C-C bị bẻ gãy với xác suất như nhau:

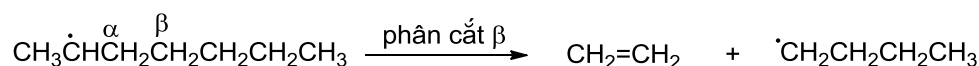
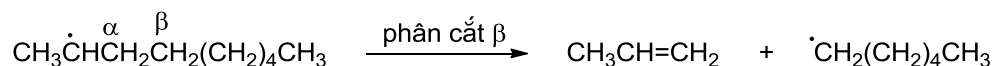


Các gốc ankyl  $\text{R}^\cdot$  tạo thành có hai hướng chuyển hóa chính:

\*. *Chuyển mạch:*



\*. *Phân cắt  $\beta$* : các gốc ankyl đứt lk C-C ở vị trí  $\beta$  so với  $e$  độc thân) tạo thành một anken và một gốc ankyl khác.



Sự tắt mạch xảy ra khi hai gốc gặp nhau.

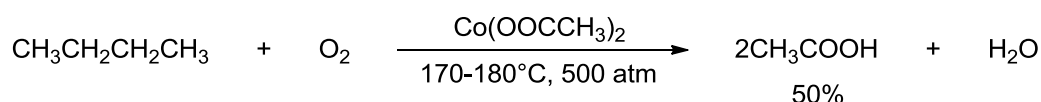
- Phản ứng cracking xúc tác: cracking xúc tác dùng aluminosilicat thiên nhiên hoặc tổng hợp, chứa khoảng 75 ÷ 90%  $\text{SiO}_2$ , 10 ÷ 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  đã tẩm axit (thường là HF). Cracking xúc tác thực hiện ở 400 – 500°C. Sản phẩm thu được chứa nhiều ankan, anken phân nhánh và một lượng đáng kể xicloankan và aren.

### 3. Phản ứng oxi hóa (tự đọc)

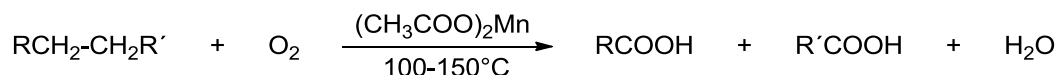
a) *Phản ứng oxi hóa hoàn toàn (phản ứng cháy)*

b) *Phản ứng oxi hóa cắt mạch cacbon*

- Ở nhiệt độ cao, có mặt muối coban hay  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ , ankan bị oxi hóa cắt mạch bởi  $\text{O}_2$  tạo thành hỗn hợp axit ankanoic:



- Các axit béo mạch dài dùng để sản xuất xà phòng được điều chế bằng pp cắt mạch các ankan phân đoạn  $C_{25} - C_{40}$ .



- Axit ankanoic tạo thành được chuyển hóa thành muối tan trong nước và được tách ra khỏi các ankan chưa phản ứng.

#### IV. Điều chế và ứng dụng

##### 1. Điều chế

###### a. Trong công nghiệp

- Công nghiệp khai thác các ankan từ các nguồn thiên nhiên như mỏ khí thiên nhiên và dầu mỏ.

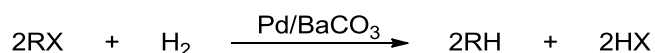
- Từ **khí thiên nhiên và khí mỏ dầu**, ng ta thu được chủ yếu là *metan* và một lượng nhỏ etan, propan và butan...

- **Dầu mỏ** thường chứa các ankan từ  $C_1$  đến  $C_{80}$ . Bằng pp chưng cất phân đoạn, người ta thu được các phân đoạn sôi khác nhau có chứa ankan và các hidrocarbon khác.

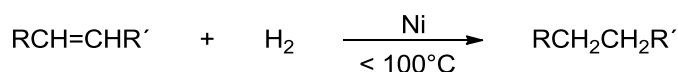
###### b. Trong phòng thí nghiệm

- *Phương pháp giữ nguyên mạch cacbon*

+ Các dx halogen cũng có thể chuyển hóa thành ankan tương ứng dưới tác dụng của  $H_2$  có xúc tác:

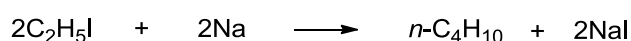


+ Các hidrocarbon không no cũng bị khử thành ankan tương ứng

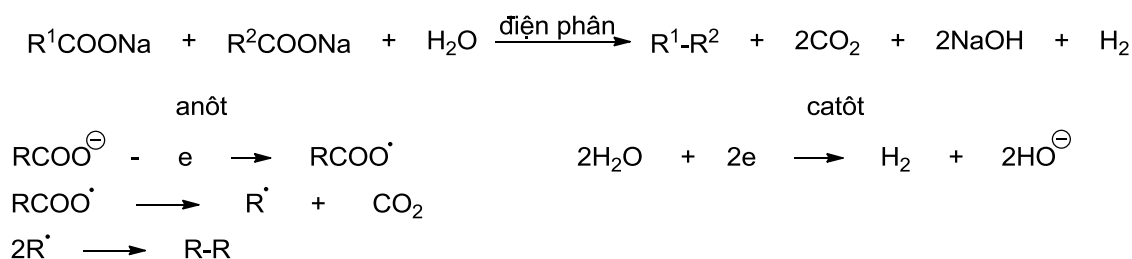


- *Phương pháp tăng mạch cacbon*

- *Tổng hợp Wuyec*: dùng để tổng hợp ankan đối xứng đơn giản

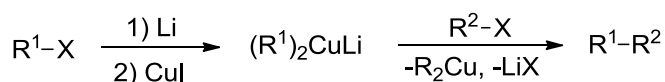


- *Tổng hợp Konbo*: dùng để điều chế ankan  $C_1-C_4$ . Điện phân muối kim loại kiềm của axit monocarboxylic trong dung dịch nước:

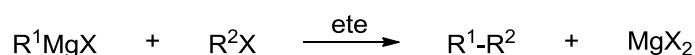


Nói chung pp này cũng chỉ dùng để tổng hợp ankan đối xứng.

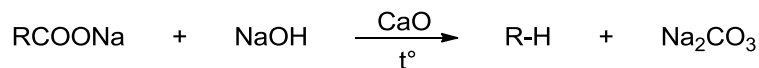
**- Tổng hợp Corey – House (quan trọng!):**



- *Cơ magie (ít dùng!):*



- **Phương pháp giảm mạch cacbon:** dùng điều chế các ankan mạch ngắn từ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (pp Duma). Cát khan muối kiềm hoặc kiềm thổ của axit cacboxylic với vôi tôi – xút sẽ thu được hợp chất có số cacbon giảm đi 1. Phản ứng tổng quát:



- Phương pháp này cho hiệu suất tốt khi R là –CH<sub>3</sub> và C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–.

## 2. Ứng dụng: tự đọc

- **Làm nhiên liệu**
- **Làm nguyên liệu** trong sản xuất các hchc, công nghiệp sản xuất phân đạm.
- Từ metan điều chế axetilen, fomandehit, CO+H<sub>2</sub>, metanol...
- Cracking ankan trong dầu mỏ: được etilen, propilen,... dùng trong tổng hợp etanol, etilenglicol, glixerol, ...
- Refoming ankan C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> được hidrocarbon thơm.
- Oxi hóa cắt mạch ankan mạch dài được axit ankanoic dùng trong tổng hợp xà phòng.
- Ứng dụng khác:
- Dung môi hữu cơ: *n*-hexan, ete dầu hỏa.
- C<sub>20</sub>-C<sub>35</sub>: dầu gốc pha chế dầu nhờn, mỡ bôi trơn.
- Ankan rắn (parafim): dùng trong y dược,...

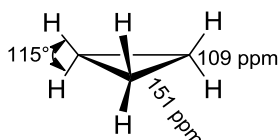
## Bài 2: Xicloankan

**I. Khái niệm:** xicloankan là những hidrocarbon no mạch vòng. Phân tử xicloankan có thể có một vòng hoặc nhiều vòng. Dạng đơn vòng có tên là monoxicloankan (hoặc xiclan), và có công thức chung C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (n ≥ 3).

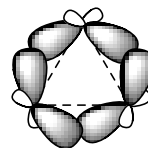
## II. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp

### 1. Cấu trúc

- **Xiclopropan (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**
- **Sức căng Bayer** (sức căng góc): là sức căng tạo ra do sự lệch góc lk so với góc lai hóa sp<sup>3</sup>. Ba nguyên tử C của xiclopropan cùng nằm trên một mặt phẳng, CCC= 60°. Cả 3 nguyên tử này đều ở trạng thái lai hóa sp<sup>3</sup>, góc giữa các trục obitan lai hóa là 109,5°, nếu sự xen phủ xảy ra đúng hướng thì sẽ tạo ra một sức căng Bayer rất lớn (α= 27,5°), do đó, lk hơi bị uốn cong, tạo ra lk σ hình quả chuối. Vì thế sự xen phủ không hiệu quả và lk trở nên kém bền vững



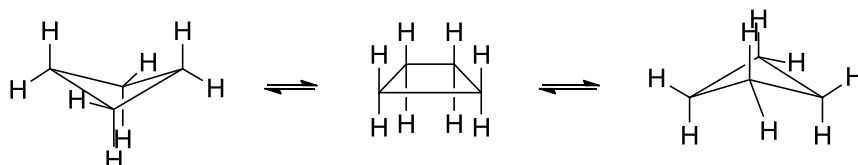
$$\alpha = \frac{1}{2} \left[ 109,5 - \frac{180(n-2)}{n} \right]$$



- Ngoài ra, do cả 6 lk C-H đều ở dạng che khuất, có sức căng Pitzer nên vòng xiclopropan rất kém bền.
- **Sức căng Preloc/sức căng qua nhân:** lực đẩy do các nhóm nguyên tử ở vị trí lk a trong vòng xiclohexan.
- **Xiclobutan (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**



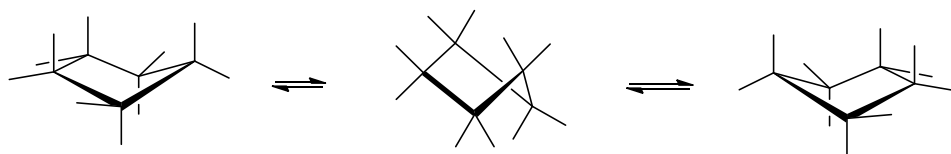
- Độ lệch góc:  $\alpha = 9,7^\circ$ . Sức căng góc khá lớn, vì thế sự xen phủ giữa các obitan  $sp^3$  để tạo vòng xiclobutan là kém hiệu quả. Tương tự như ở xiclopropan, lk  $\sigma$  C-C cũng bị uốn cong hình quả chuối.
- Nếu vòng phẳng thì cả 8 lk C-H đều cùng ở vị trí che khuất và xuất hiện sức căng Pitzer. Khi vòng xiclobutan gây gập thì giảm sức căng Pitzer nhưng lại làm tăng sức căng Bayer. Kết quả khảo sát cho thấy vòng xiclobutan luôn biến đổi giữa các dạng gây gập qua dạng phẳng.



- Sự gây gập là rất ít. Thực tế có thể coi vòng xiclobutan là ở dạng phẳng.

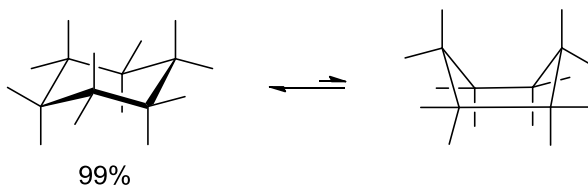
- **Xiclopentan ( $CH_2$ )<sub>5</sub>**

- Xiclopentan ở dạng không phẳng để giảm sức căng Pitzer, còn sức căng góc không đáng kể vì góc  $CCC \approx 108^\circ$ . Xiclopentan tồn tại ở dạng phong bì và dạng nửa ghế. Xiclopentan bền về mặt nhiệt động,  $\Delta H_{ht} = -76,5$  kJ/mol.



- **Xiclohexan ( $CH_2$ )<sub>6</sub>**

- **Cấu dạng của xiclohexan:** không phải dạng vòng phẳng do C lai hóa  $sp^3$ . Cấu dạng bền là **dạng ghế** (ngoài ra còn có dạng thuyền, dạng xoắn, dạng nửa ghế, ...). Ở dạng thuyền, cả 8 lk CH ở vị trí che khuất, đồng thời có lực đẩy VdV của 2H ở 2 mũi thuyền nên cấu dạng này rất kém bền.

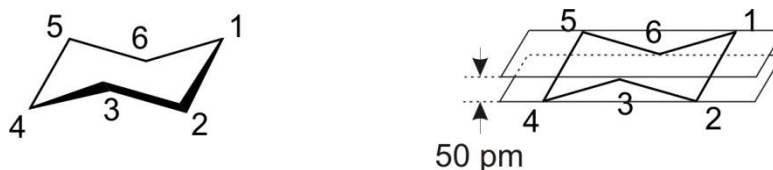


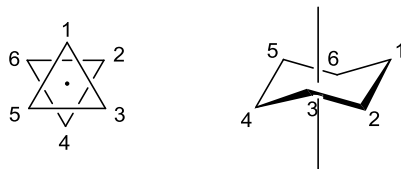
- **Lưu ý về cách vẽ cấu dạng ghế:**



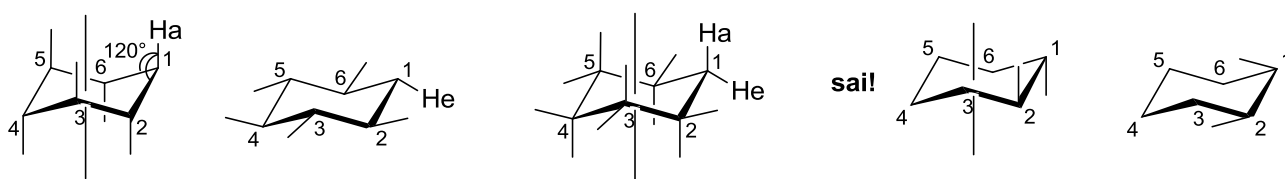
- **Dạng ghế có các đặc điểm cấu trúc sau:**

- Ở dạng ghế, 4 nguyên tử C2, C3, C5, C6 (tương tự C1, C2, C4 và C5; C3, C4, C6 và C1: nghĩa là các nguyên tử C nằm trên các cạnh đối diện song song) tạo thành một mặt phẳng.

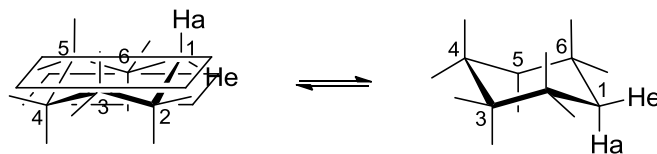




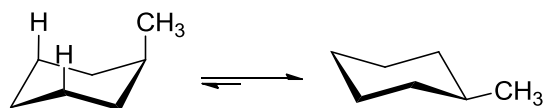
- Ba nguyên tử C1, C3 và C5 nằm trên một mặt phẳng (và tạo thành một tam giác đều); 3 nguyên tử C2, C4 và C6 nằm trên một mặt phẳng khác song song với mặt phẳng trên và cách mặt phẳng trên 50 pm.
- Có một trục đối xứng bậc 3.
- Để đảm bảo góc lai hóa tứ diện thì hai liên kết C-H ở mỗi ng tử C của vòng định hướng như sau: một lk C-H song song với trục dx bậc 3 của phân tử (đó là trục đi qua trọng tâm của  $\Delta C1C3C5$  và vuông góc với mp chứa 3 ng tử C này), lk C-H này là lk „a“ (axial) (cách vẽ: lk a và 2 lk C-C của cùng một ng tử C tạo góc tù!); lk C-H còn lại hướng ra phía ngoại vi của vòng, gọi là lk biên, kí hiệu là „e“ (equatorial) (cách vẽ:  $e1 \parallel C2C3$ ,  $e2 \parallel C3C4$ ,  $e3 \parallel C4C5$ , ...).



- Ngay ở  $t^\circ$  thường, các cấu dạng của xiclohexan luôn chuyển đổi cho nhau: *các lk a chuyển thành lk e và ngược lại* (ở  $t^\circ$  thường, tốc độ chuyển giữa 2 cấu dạng lớn nên ko phân lập được chúng: mp (135) ở trên chuyển động xuống dưới, mp (246) ở dưới chuyển động lên trên).



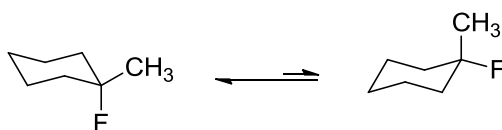
- Khi vòng xiclohexan ở dạng ghế, các nhóm thế lớn (cồng kềnh) ở lk e sẽ bền vững hơn khi các nhóm đó ở lk a.



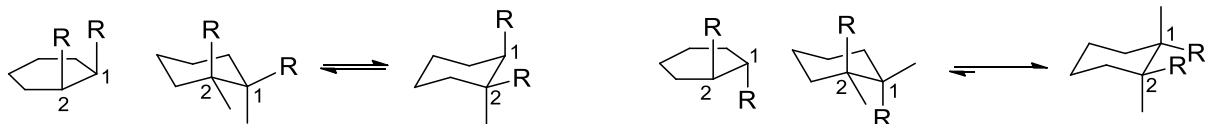
- Khi nhóm  $-CH_3$  ở vị trí a thì có sức căng Preloc (sức căng qua nhân) với 2H cũng ở vị trí a.
- Đối với các dx thế của xiclohexan, cấu dạng mà các nhóm thế lớn ở lk e thường bền hơn khi chúng ở lk a (tương tác 1,3-a,a: tương tác qua nhân, tương tác Preloc).

- Dẫn xuất một lần thế: xem ví dụ ở trên.
- Dẫn xuất 2 lần thế: **nhóm thế có kích thước lớn hơn ưu tiên chiếm vị trí e** là vị trí ít chịu tương tác không gian với các phần còn lại của phân tử.

**1,1:**



**cis và trans-1,2**



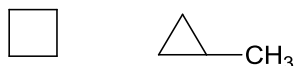
*cis* và *trans*-1,3; *cis* và *trans*-1,4:

## 2. Đồng phân và danh pháp

a) **Đồng phân:** xicloankan có thể có **đp cấu tạo** và **đp cấu hình**.

### i. Đồng phân cấu tạo

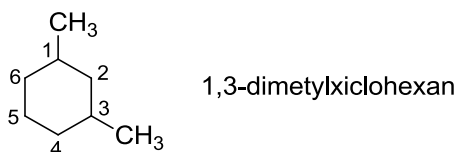
- **Đp mạch cacbon:** khác nhau về cách thức phân vòng/độ lớn của vòng. Ví dụ:  $C_4H_8$  có hai đp mạch cacbon (dạng mạch vòng).



- **Danh pháp:** + chọn mạch vòng là mạch chính.

+ Đánh số thứ tự sao cho nhánh có số thứ tự nhỏ.

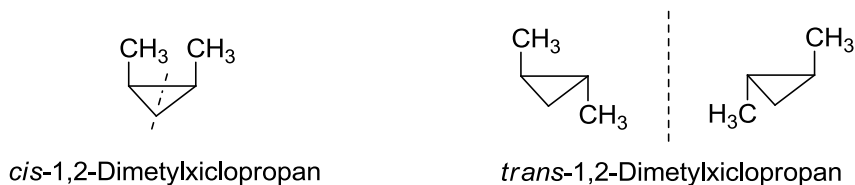
→ **Tên** = số chỉ vị trí + độ bội + tên nhánh + tên hợp chất mạch vòng



- **Đp nhóm chức:** monoxicloankan và anken là đp nhóm chức của nhau.

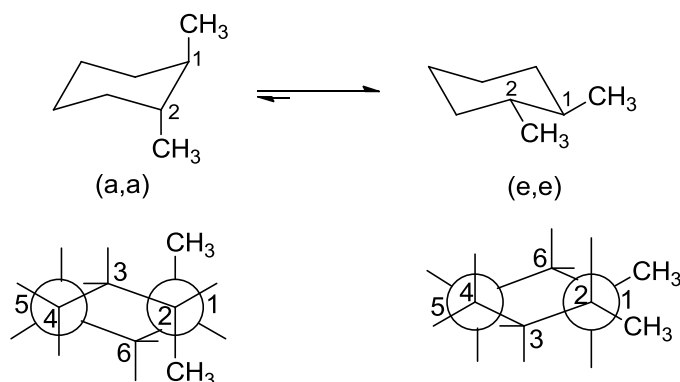
### ii. Đồng phân cấu hình (đp lập thể): xicloankan có thể có đp hình học và đp quang học.

- Vòng 3,4 và 5 cạnh có thể coi là vòng phẳng. Nếu hai nhóm thế cùng phía có đp *cis*, khác phía có đp *trans* (danh pháp *cis-trans* thường được sử dụng với vòng xicloankan). Đồng phân nào có yếu tố không trùng vật ảnh sẽ có đp quang học.



- Vòng 6 cạnh:

- Trường hợp có 2 nhóm thế: hai nhóm thế này có thể ở dạng aa, ee, ea và ee.



- Decalin tồn tại ở hai cấu dạng *cis*- và *trans*- (xem ở trên).

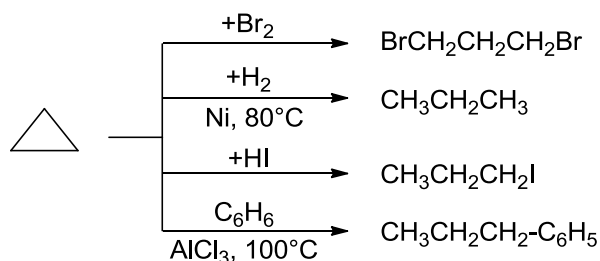
## III. Tính chất vật lý: tự đọc

#### IV. Tính chất hóa học

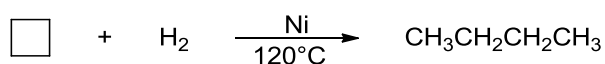
- Nhận xét chung:** tính chất hóa học của xicloankan và ankan có nhiều điểm tương đồng. Chẳng hạn, xicloankan cũng tham gia phản ứng thế gốc trong những điều kiện giống như ankan. Tuy nhiên, giữa ankan và các xicloankan vòng 3 và 4 cạnh cũng có những điểm khác biệt.

##### 1. Phản ứng cộng mở vòng 3,4 cạnh

- Xiclopropan tham gia phản ứng cộng mở vòng như anken:



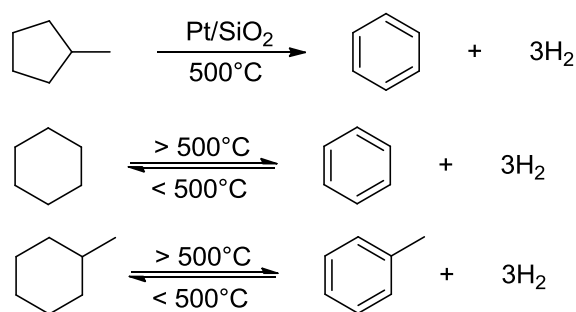
- Xiclobutan **chỉ** tham gia phản ứng cộng mở vòng với H<sub>2</sub> ở t° cao hơn so với xiclopropan và không có phản ứng với các tác nhân còn lại.



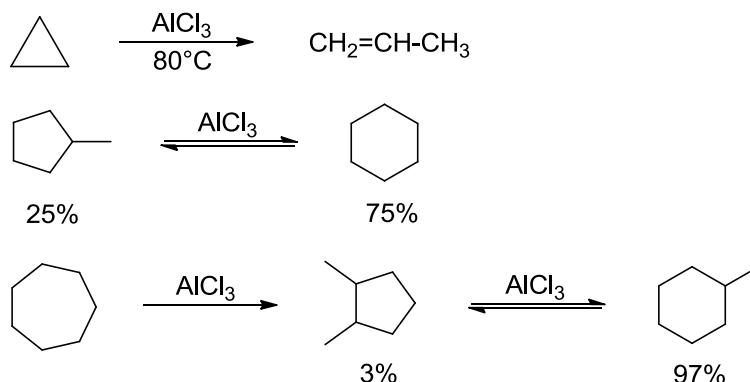
- Các vòng từ 5 cạnh trở lên không có sức căng nội phân tử lớn nên tham gia phản ứng giống như ankan mạch hở. Chúng chỉ bị hiđro hóa mở vòng ở t° rất cao (> 500°C) khi có xúc tác.

##### 2. Phản ứng nhiệt phân

- Ở t° cao (> 500°C) và có mặt xúc tác (Pt, Ni, ...), xicloankan bị đề hiđro hóa thành hiđrocacbon thơm. Phản ứng này được sử dụng trong phương pháp reforming nhằm tăng chỉ số octan hoặc để sản xuất hiđrocacbon thơm (benzen, toluen, xilen, ...). Ví dụ:



- Khi có AlCl<sub>3</sub> (hay AlBr<sub>3</sub> xúc tác), xiclopropan bị đồng phân hóa thành propen, các xicloankan khác đồng phân hóa thành vòng 6 cạnh bền hơn.



## V. Điều chế và ứng dụng

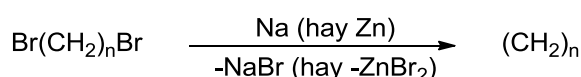
### 1. Điều chế

#### a) Trong công nghiệp

- Xicloankan có trong dầu mỏ (30 ÷ 60%) dưới dạng vòng 5, 6 cạnh với các nhánh từ 1 đến hàng chục nguyên tử C, ngoài ra còn có các polixicloankan 2,3,4 hoặc 5 vòng (hidrocacbon naphtenic hay naphten). Khi chưng cất dầu mỏ, người ta thu được các xicloankan vòng 5,6 cạnh ở phân đoạn sôi 60 - 90°C. Từ phân đoạn này, tinh cất tiếp theo có thể thu được xiclohexan, metylxiclopentan, ... dùng trong công nghiệp.

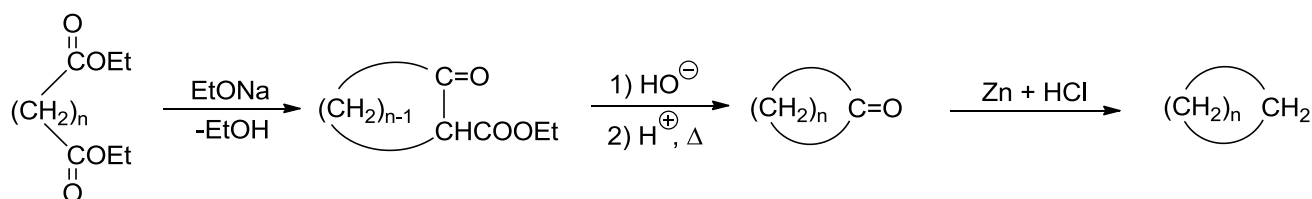
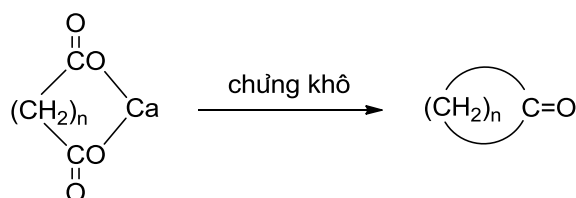
#### b) Trong phòng thí nghiệm

- Đóng vòng dẫn xuất dihalogen bằng Na, Zn:

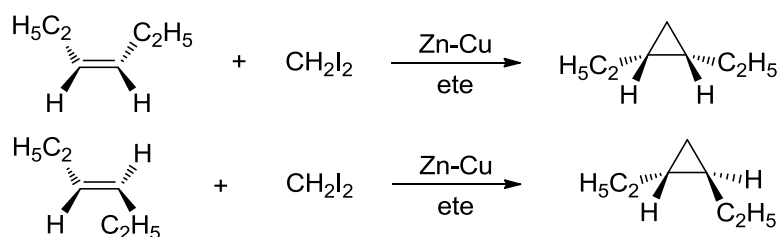


Phản ứng cho hiệu suất tốt khi  $n = 5, 6$ ; hiệu suất thấp khi  $n = 3, 4$ ; rất thấp khi  $n > 6$ .

- Điều chế xeton vòng rồi khử:



- Các phương pháp riêng điều chế vòng 3 cạnh: Cộng cacben vào anken (phản ứng Simmons-Smith) hoặc đi qua hợp chất cơ magie.



### 2. Ứng dụng

- Hidrocacbon naphtenic là thành phần rất quan trọng trong nhiên liệu động cơ và dầu nhờn.
- Xicloankan trong dầu mỏ là nguồn nguyên liệu quý cho tổng hợp hữu cơ, chẳng hạn xiclohexan từ phân đoạn sôi 60 - 90°C là nguyên liệu quan trọng trong tổng hợp nylon-6 và nylon-6,6. Xiclohexan và đồng đẳng còn được dùng để sản xuất benzen, toluen và xilen.