

Chương V. HIDROCACBON KHÔNG NO

Thời lượng: 11 tiết (7 tiết lý thuyết + 4 tiết bài tập)

A. Mục đích – Yêu cầu

I. Anken

1. Đồng phân hình học.
2. Phản ứng cộng electrophin vào nối đôi C=C.
3. Một số phương pháp điều chế anken: phản ứng Wittig

II. Ankin

1. Phản ứng cộng electrophin vào nối ba C≡C.
2. Một số phương pháp điều chế ankin.

III. Ankađien

1. Cộng liên hợp (cộng 1,4).
2. Phản ứng cộng đóng vòng đồng bộ [4+2]: phản ứng Diels-Alder.

IV. Terpen

1. Quy tắc isopren.

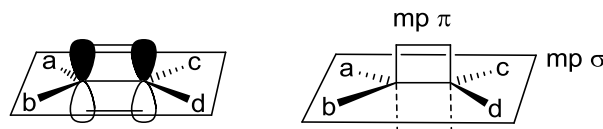
B. Nội dung bài giảng

Bài 1: ANKEN

I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp

1. Cấu trúc

- Anken (tên cũ: olefin) là những hidrocarbon không no mà phân tử có chứa một liên đôi C=C. Hai nguyên tử C ở nối đôi ở trạng thái lai hóa sp^2 . Mỗi nguyên tử C dùng 3 obitan lai hóa để tạo 3 liên kết σ với nguyên tử C kia và 2 nguyên tử H. Các góc hóa trị xấp xỉ góc giữa các obitan lai hóa sp^2 , 120° . Hai nguyên tử C và 4 nguyên tử lk trực tiếp với chúng nằm trên một mặt phẳng, mp đó được gọi là mp phân tử hay mp σ .



- Mỗi nguyên tử C còn lại 1 obitan p thuần khiết, hai obitan p này xen phủ bên với nhau tạo lk π . Mặt phẳng chứa trục của 2 obitan p này và đi qua lk đơn C-C gọi là mp π . Sự phân bố của các nhóm thế ở hai phía mp π gây ra hiện tượng đồng phân hình học.

2. Đồng phân

- a. Đồng phân cấu tạo: mạch C, vị trí nối đôi, đp xicloankan (có thể coi là đp nhóm chức).
- b. Đồng phân cấu hình:

- Hai nhóm nguyên tử lk π với nhau không thể quay tự do quanh trục lk giữa chúng, vì sẽ vi phạm tính đồng phẳng. Lk đôi C=C tạo thành một bộ phận cứng nhắc của phân tử. Sự phân bố của các nhóm ng tử xung quanh bộ phận cứng nhắc này, cụ thể hơn là vị trí tương đối của các nhóm thế ở hai bên mp π , gây ra hiện tượng đồng phân hình học (đk cần, đk đủ).

3. Danh pháp (tự đọc)

+ Danh pháp hệ thống: tên hệ thống của anken chứa một hay nhiều lk đôi được xác định theo một số qui tắc sau:

- Mạch chính là mạch dài nhất chứa lk đôi.



- Mạch chính được đánh số sao cho chỉ số các nhóm thế nhỏ nhất, ưu tiên lk đôi.
- Lưu ý cách viết đồng phân Z, E: in nghiêng, đặt trong ngoặc, có gạch nối...

II. Tính chất vật lý

- *cis*-Anken có $t^{\circ}s$ cao hơn (μ lưỡng cực lớn hơn), nhưng có $t^{\circ}nc$ thấp hơn (vì ít đối xứng hơn) *trans*-anken tương ứng.
- Tan rất ít trong H_2O , tan nhiều hơn trong dung môi hữu cơ ít phân cực.

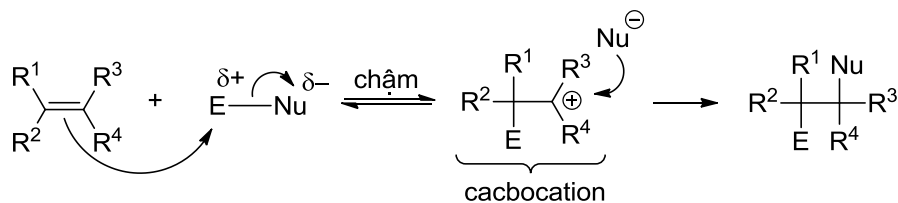
III. Tính chất hóa học

• Nhận xét chung

- Càng có nhiều nhóm ankyl đính vào lk đôi $C=C$ thì anken càng bền vững, do hiệu ứng siêu liên hợp của các lk đơn σ C-C.
- Từ cấu trúc electron của anken, ta thấy liên kết π kém bền và dễ bị phân cực hóa hơn lk σ ($E_{lk\pi} = 265 \text{ kJ/mol} < E_{lk\sigma} = 350 \text{ kJ/mol}$) do sự xen phủ bên kém hữu hiệu hơn xen phủ trực, vì mật độ e không tập trung ở chính giữa 2 nguyên tử C mà lại ở phía bên ngoài trục C-C. Trong phản ứng cộng, năng lượng sinh ra do hình thành 2 lk σ mới luôn lớn hơn năng lượng phá vỡ 1 lk π của nối đôi $C=C$ và 1 lk σ của A-B, nên phản ứng cộng vào lk đôi $C=C$ thường tỏa nhiệt. Như vậy, $C=C$ là nhóm chức quyết định tính chất hóa học của anken. Do liên kết đôi $C=C$ (khi không nối với nhóm hút e) có mật độ e cao nên nối đôi có ái lực với các tác nhân thiếu hụt e – nói cách khác là tác nhân electrophin, do đó, **phản ứng cộng electrophin là đặc trưng cho anken.**

1. Phản ứng cộng electrophin

- **Cơ chế phản ứng cộng electrophin A_E :** Phản ứng A_E gồm hai giai đoạn đi qua 1 tptg là cacbocation. Giai đoạn tạo thành cacbocation là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ chung của cả quá trình.



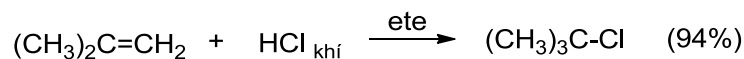
• Hướng cộng electrophin vào anken

- Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng khi cộng HA vào anken là giai đoạn tạo ra cacbocation. Hướng nào tạo ra cacbocation bền hơn, hướng đó sẽ tạo thành sp chính.

a. Cộng theo qt Maccopnhicop

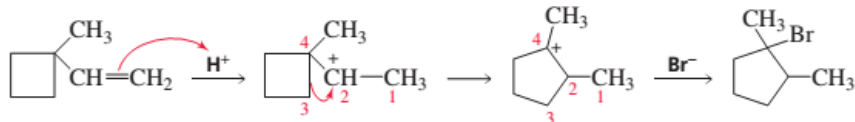
i. Phản ứng cộng axit vô cơ HA

- Các hidro halogenua HX cộng vào anken tạo thành ankyl halogenua tương ứng:

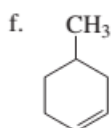
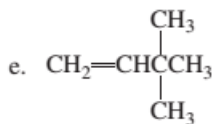
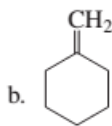
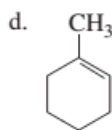
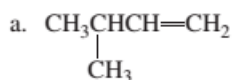


+ Với cùng một axit thì knpu của anken tăng theo độ phân nhánh/số nhóm thế ở nối đôi $>C=C<$: $CH_2=CH_2 < RCH=CH_2 \approx RCH=CHR < R_2C=CH_2 < R_2C=CHR$.

+ Với cùng một anken thì nói chung khả năng phản ứng tăng theo lực axit: HF < HCl < HBr < HI.

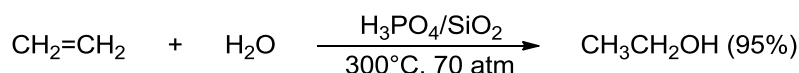


Give the major product(s) obtained from the reaction of each of the following with HBr:

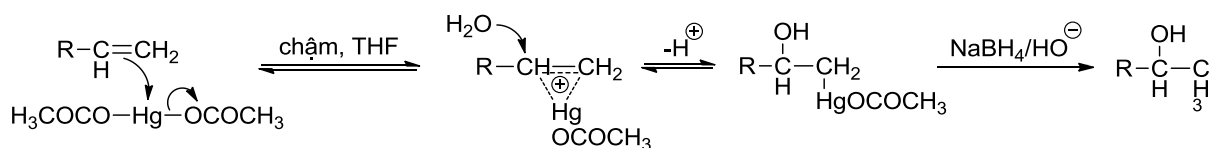


ii. Phản ứng cộng nước

- Nước chỉ có thể cộng vào anken khi có mặt axit mạnh làm xúc tác, đôi khi cần nhiệt độ cao và áp suất cao:

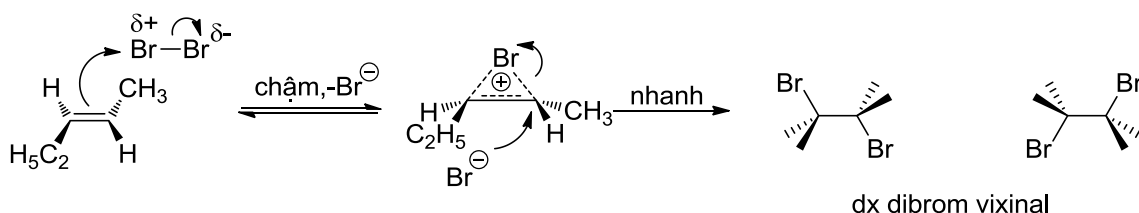


- Với các anken khác, phản ứng thường tạo ra hỗn hợp đồng phân ancol khó tách biệt. Muốn nhận được sp cộng ancol bậc cao hơn là sp chính, người ta dùng xúc tác $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{THF}$

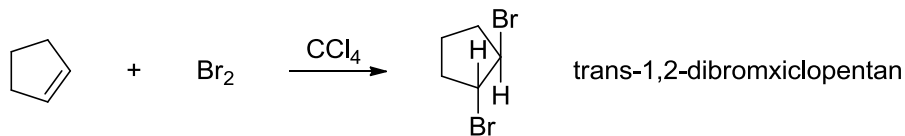


iii. Phản ứng cộng halogen

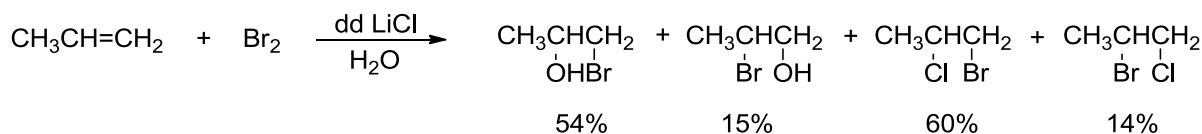
- Flo phản ứng quá mạnh nên ngay ở nhiệt độ thấp cũng phân hủy anken
- Iot knpư quá yếu nên phản ứng với anken thuận nghịch và cân bằng thường chuyển hẳn về phía chất đầu.
- Clo và brom** phản ứng với anken tạo sp cộng 1 phân tử halogen vào liên kết đôi với hiệu suất gần như toàn lượng (cần đọc kĩ).
- Đáng chú ý nhất: Phản ứng **anken + Br₂ trong dung môi CCl₄**: A_E và đặc thù lập thể cộng “anti” hay ‘trans’. Dưới tác dụng của môi trường phản ứng, phân tử Br₂ bị phân cực hóa, trở thành tác nhân electrophin, tiếp cận và sau đó bị tấn công bởi các e π, tạo ra cation **anken bromoni**. Đây là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ chung của cả quá trình. Ở giai đoạn sau, Br⁻ (tác nhân nucleophin) tấn công ở **phía đối diện với vòng bromoni** tạo thành dx vixinal đibrom.



- Hai nguyên tử brom cộng vào hai phía khác nhau của nối đôi.



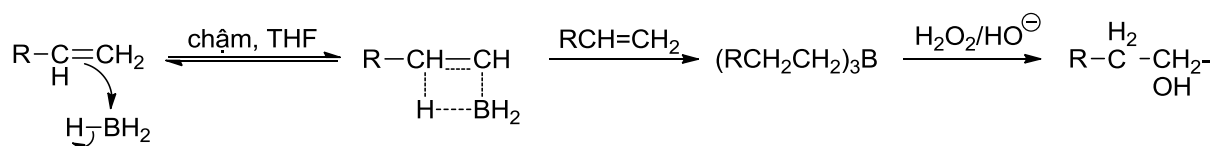
- Có nhiều bằng chứng thực nghiệm chứng tỏ cơ chế A_E có hai giai đoạn. Chẳng hạn, nếu hỗn hợp phản ứng có những tác nhân nucleophin khác thì pur tạo hh sp cộng hỗn tạp.



- Cl₂/CCl₄: cũng có A_E vào liên kết đôi C=C tương tự Br₂, nhưng không có đặc thù lập thể rõ ràng.

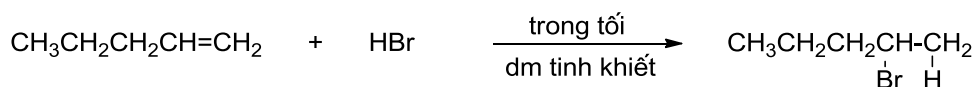
b. Cộng trái Maccopnhicop

- i. *Hiđrobo oxi hóa*: điều chế ancol mà -OH ở C bậc thấp hơn.

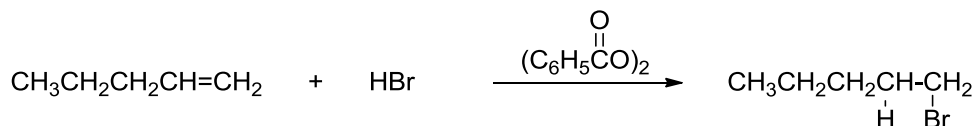


- ii. *Phản ứng cộng gốc*

- Năm 1920, Kharat đã chứng tỏ rằng phản ứng cộng HBr hoàn toàn theo qui tắc Maccopnhicop chỉ xảy ra khi tiến hành trong tối với dm tinh khiết.



- Khi thêm một chút peroxit (R-O-O-R) vào hỗn hợp phản ứng, Kharat thu được ưu tiên sp cộng trái qui tắc Maccopnhicop:

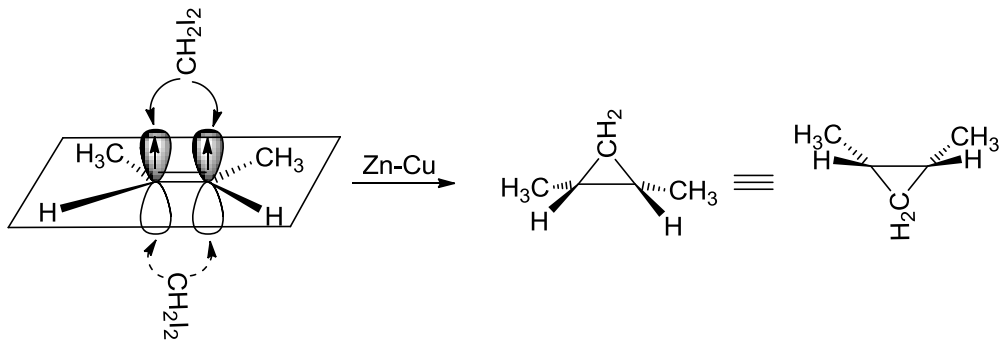


- Hiệu ứng gây ra bởi peroxit làm cho phản ứng cộng HBr không theo cơ chế ion (A_E) mà theo cơ chế cộng gốc (A_R) tạo sản phẩm cộng trái qui tắc Maccopnhicop được gọi là hiệu ứng peoxit hay hiệu ứng Kharat.
- Trong số các hidrohalogenua, chỉ HBr và HCl (trong số ít trường hợp ở t^o cao) là có thể cộng vào anken theo cơ chế gốc, còn HF và HI thì không.

- iii. *Cộng vào anken có nhóm thế hút electron mạnh*: CF₃CH=CH₂.

c. Phản ứng cộng cacben và cacbenoit

- Một số tác nhân tạo cacben: nhiệt phân hoặc quang phân diazometan CH₂N₂ hoặc xeten CH₂=C=O (điều chế từ CH₃COCl+Et₃N), CHX₃ + kiềm mạnh như *t*-BuOK, KOH).
- Đặc thù lập thể: cacben cộng vào lk đôi C=C từ một phía của mp phân tử - cộng *syn*.
- Cacben, ngoài phản ứng cộng vào nối đôi C=C, còn có phản ứng cộng xen vào lk đơn σ C-H. Để phản ứng chỉ chọn lọc với C=C, người ta dùng phản ứng với CH₂I₂ (điều chế từ CH₂Cl₂+NaI/axeton, đun nóng), xt Zn-Cu (phản ứng Simmons – Smith, 1959), vì ở đk này không tạo cacben tự do, mà chỉ tạo cacben ở dạng phối trí.

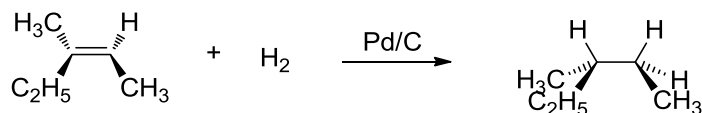


2. Phản ứng hidro hóa

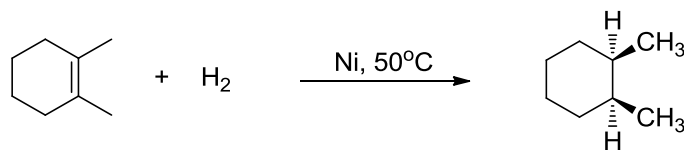
a. Hidro hóa xúc tác dị thể

- Xúc tác hidro hóa truyền thống thường dùng là kim loại chuyển tiếp: Pt, Pd, Ni, ... ở dạng bột mịn tinh khiết hay tẩm lên chất mang C, BaSO₄, ... Các chất phản ứng ở dạng khí hay lỏng, chất xúc tác ở dạng rắn không tan trong dung môi phản ứng. Đó là các phản ứng xúc tác dị thể. Phản ứng hidro hóa dị thể thường có đặc thù lập thể: cộng *syn*.

- H₂-Pd/C: xúc tác hidro hóa chọn lọc anken thành ankan** trong etanol, ở P thường, t° khoảng 20 – 25°C:

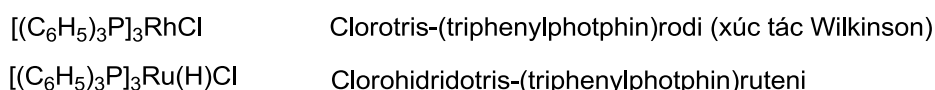


- H₂-Ni Raney:** phản ứng cần tiến hành ở khoảng 50 – 100°C, p khoảng 5 – 10 atm

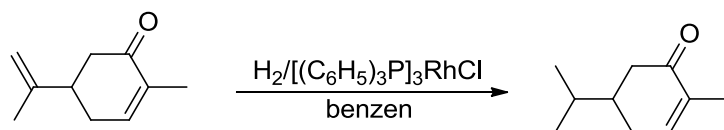
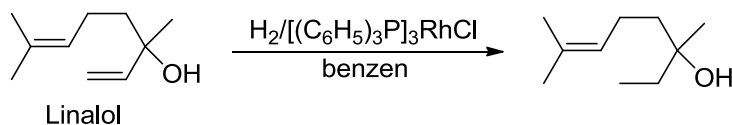


b. Hidro hóa xúc tác đồng thể

- Phức chất của kim loại chuyển tiếp tan được trong dm hữu cơ, xúc tác cho phản ứng hidro hóa anken ở đk thường trong hệ đồng thể



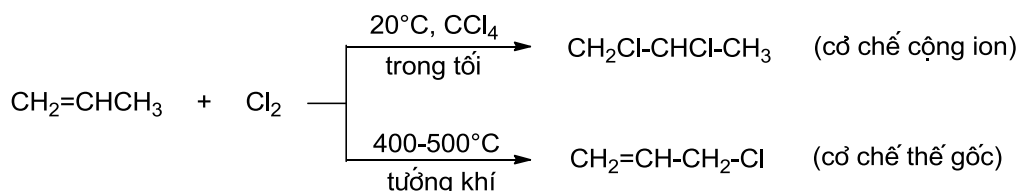
- Ưu điểm của chất xúc tác đồng thể là nó khử chọn lọc chỉ các lk đôi chứa 1 hoặc 2 nhóm thế khi có mặt đồng thời lk đôi chứa 3 hoặc 4 nhóm thế, đặc biệt là không khử nhóm cacbonyl.



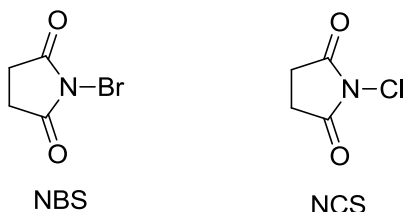
Xúc tác Wilkinson làm cho sự cộng hidro xảy ra theo kiểu cộng *syn*.

3. Phản ứng thế

- Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, ánh sáng hoặc peroxit thì clo, brom có thể thế nguyên tử H ở vị trí α (vị trí anlyl) so với lk đôi C=C:



- Tác nhân brom hóa (hoặc clo hóa) êm dịu là N-bromsuccinimit (NBS) (hoặc NCS). Phản ứng thế ở anken ưu tiên ở vị trí α so với nối đôi C=C (vị trí anlyl, vị trí benzyl).



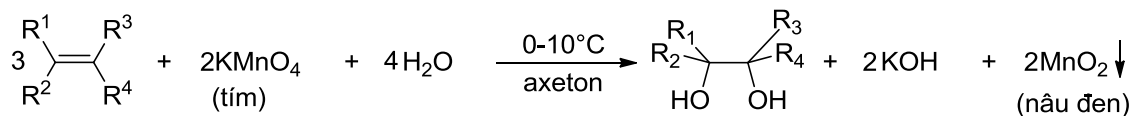
4. Phản ứng oxi hóa

- Trong đk êm dịu, tác nhân oxi hóa yếu chỉ làm đứt lk π , để lại lk σ (mạch cacbon được giữ nguyên). Trong đk khắc nghiệt và tác nhân oxi hóa mạnh, cả lk π và lk σ đều bị đứt ra tạo sản phẩm mạch ngắn.

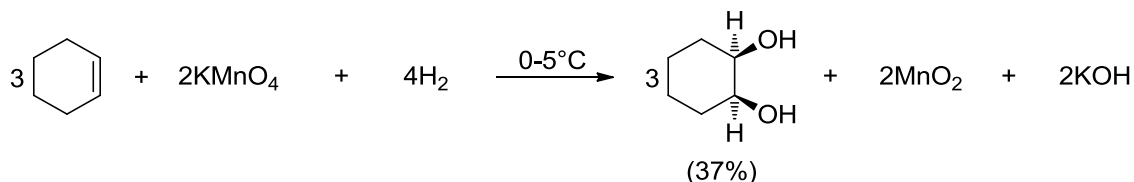
a. Oxi hóa giữ nguyên mạch cacbon

i. Oxi hóa anken thành 1,2-điol (glicol)

- Dung dịch KMnO_4 (ở lạnh), OsO_4 oxi hóa anken thành vixinal điol (hay glicol). Đặc thù: cộng *syn*.



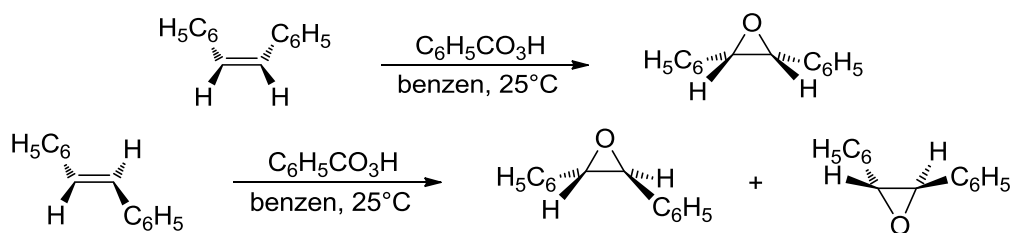
Dung dịch KMnO_4 chuyển từ màu tím sang nâu do dd phản ứng tạo thành kết tủa MnO_2 (có thể dùng nhận biết anken). Để tránh glicol khỏi bị oxi hóa tiếp, cần thực hiện phản ứng ở $0 - 10^\circ\text{C}$ và sử dụng dd KMnO_4 loãng (khoảng 1%), tuy vậy, hiệu suất tạo thành điol cũng chỉ khoảng 30 – 60%.



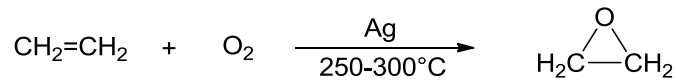
- Để nâng cao hiệu suất tạo thành glicol, tránh phản ứng làm gãy mạch cacbon, người ta cũng sử dụng osmi tetraoxit OsO_4 .

ii. Oxi hóa anken thành anken oxit

- Peraxit RCO_3H trong dm không phân cực oxi hóa anken thành anken oxit (epoxit, oxiran). Phản ứng theo cơ chế cộng *syn*.

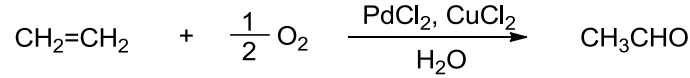


- Trong công nghiệp:

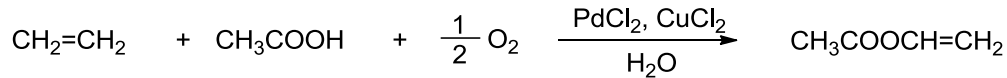


iii. *Oxi hóa anken thành hc cacbonyl*

- Dưới tác dụng của xúc tác PdCl_2 , etilen bị oxi hóa bởi oxi không khí thành andehit axetic (quá trình tổng hợp CH_3CHO trong công nghiệp, quá trình Walker)



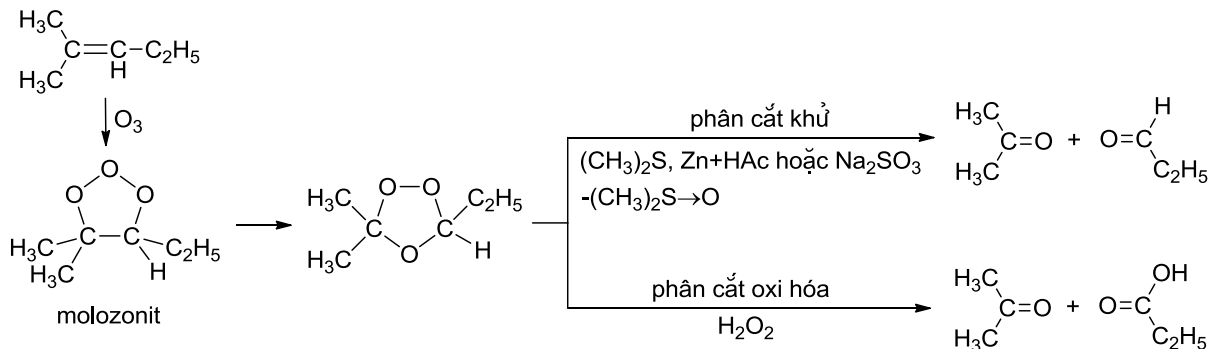
- Nếu đưa axit axetic vào hh phản ứng sẽ thu được vinyl axetat:



b. *Oxi hóa cắt mạch*

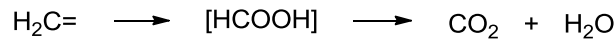
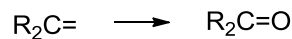
i. *Phản ứng ozon phân*

- Ozon cộng vào liên kết $\text{C}=\text{C}$ kiểu cộng *syn* tạo thành molozonit, tiếp đó là ozonit. Có hai kiểu phân cắt: khử và oxi hóa. Phản ứng này có thể dùng để xác định vị trí của liên kết đôi trong anken.



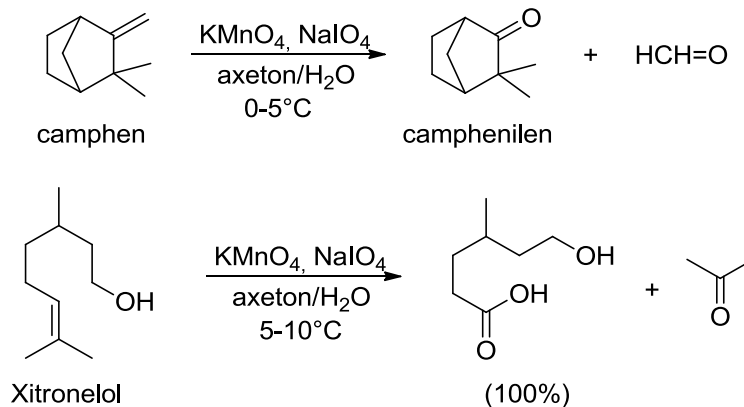
ii. *Oxi hóa bằng KMnO_4*

- Phản ứng oxi hóa cắt mạch có thể thực hiện bằng KMnO_4 trong môi trường axit. Khi đó:

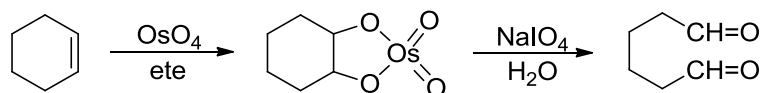


Tuy nhiên, phản ứng cần tiến hành trong điều kiện nghiêm ngặt.

- Lamer và Johnson đề nghị một pp oxi hóa cắt mạch bằng KMnO_4 hay OsO_4 có mặt NaIO_4 :
- $\text{KMnO}_4/\text{NaIO}_4$ oxi hóa cắt mạch anken, nếu có andehit tạo thành sẽ bị oxi hóa tiếp thành axit cacboxylic tương ứng.



- $OsO_4/NaIO_4$ oxi hóa cắt mạch anken, andehit tạo thành **không** bị oxi hóa tiếp.

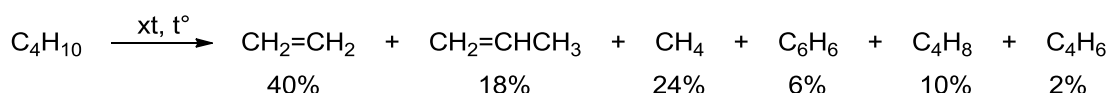


IV. Điều chế và ứng dụng

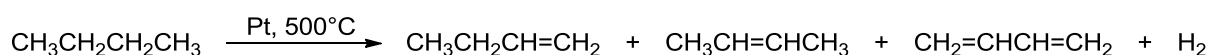
1. Điều chế

a. Trong công nghiệp

- Khi cracking phân đoạn nặng của dầu mỏ, phần lỏng thu được dùng làm xăng, phần khí có chứa nhiều etilen, propilen và butilen. Để đáp ứng nhu cầu về etilen, người ta cũng cracking các ankan thấp như butan:



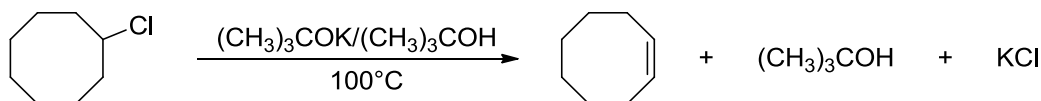
- Anken thấp được điều chế bằng cách đề hiđro hóa ankan:



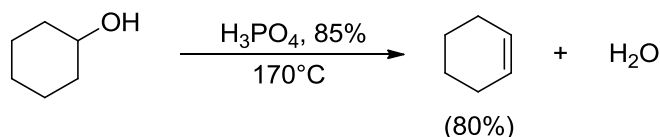
b. Trong phòng thí nghiệm

i. Tạo lk đôi C=C thông qua phản ứng tách H_2O , $HHal$, Hal_2

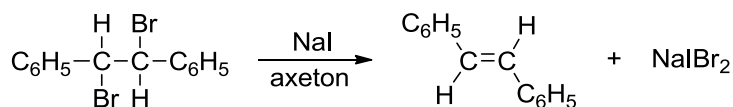
- Tách HX từ ankl halogenua



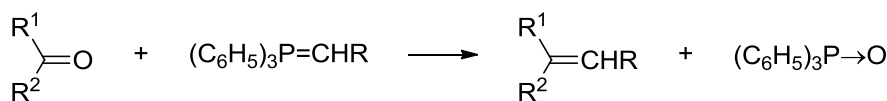
- Tách nước từ ancol



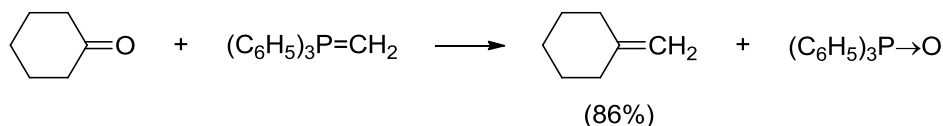
- Tách X_2 từ dx đihalogen vixinal



ii. Ngưng tụ hợp chất cacbonyl với ylit photpho



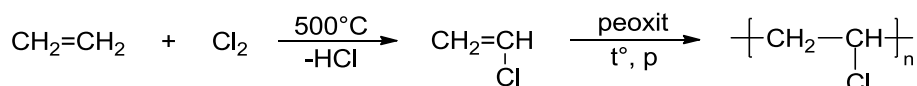
- Ví dụ:

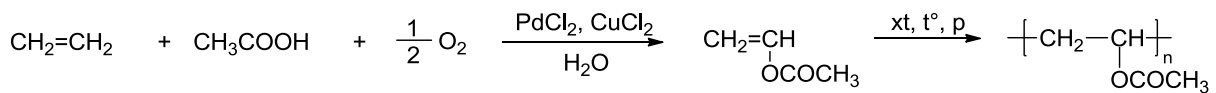


2. Ứng dụng

a. Tổng hợp polime

- Nhờ phản ứng trùng hợp, từ etilen và propilen tổng hợp ra polietilen (PE), polipropilen (PP) là các chất dẻo dùng để chế tạo bình chứa, màng mỏng, từ stiren tạo ra polistiren (PS). Anken cũng được chuyển hóa thành các monome khác dùng cho phản ứng polime hóa.





b. Tổng hợp các hóa chất hữu cơ

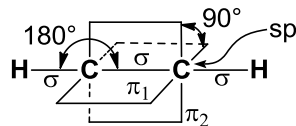
- Một lượng lớn etilen được dùng để điều chế các hóa chất quan trọng khác trong công nghiệp như etanol, etilenoxit, ... quan trọng trong tổng hợp hữu cơ; 1,2-đicloetan (dung môi), etylbenzen, stiren, ...
- Propilen dùng trong tổng hợp isopropanol, axeton, propilen oxit, ...
- Một số anken và dx tách từ thực vật như α -pinen, β -pinen, camphen... dùng để tổng hợp hương liệu và dược liệu.

Bài 2: ANKIN

I. Cấu trúc, đồng phân và danh pháp

1. Cấu trúc

- Hai nguyên tử C ở lk ba ở trạng thái lai hóa sp, hai C này và hai nguyên tử lk trực tiếp với chúng nằm trên một đường thẳng. Mỗi ng tử C còn 2 AOp thuần khiết, chúng xen phủ bên với nhau tạo thành 2 lk π , hai mặt phẳng của hai lk π này vuông góc với nhau.



- Do các MO π phân bố cả ở 4 phía của trục lk đơn C-C nên mật độ e π ở lk ba được phân bố đối xứng trụ xung quanh trục nối hai nguyên tử C.

2. Đồng phân và danh pháp

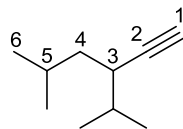
a. Đồng phân cấu tạo:

b. Đồng phân cấu hình: không có đồng phân hình học, nhưng có thể có đồng phân quang học (từ C7 trở lên).

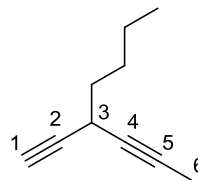
c. Danh pháp

- Danh pháp thay thế

- Chọn mạch chính dài nhất có lk ba. Đánh số sao cho lk có chỉ số chỉ vị trí lk ba nhỏ nhất. Tên ankin xuất phát từ tên ankan tương ứng, nhưng đổi **an** thành **in**.

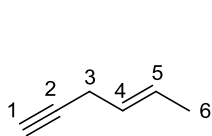


3-Etyl-5-metylhexan

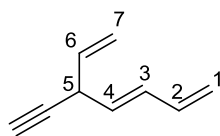


3-Butylhexa-1,4-diin

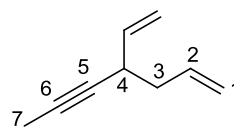
- Nếu phân tử có cả lk đôi và lk ba, thì mạch chính là mạch dài nhất có chứa nhiều lk đôi và ba nhất (ưu tiên cho mạch dài hơn và rồi có nhiều lk đôi hơn). Đánh số sao cho các locant của liên kết kép nhỏ nhất, kể cả khi locant cho lk ba nhỏ hơn của lk đôi.



Hexa-4-en-1-in



5-Etynylhepta-1,3,6-trien



4-Vinylhept-1-en-5-in

II. Tính chất vật lý

- $t^{\circ}s$, $t^{\circ}nc$ và tỉ khối các ankin không khác nhiều so với ankan và anken.
- Các ankin cũng hầu như không tan trong nước nhưng tan tốt trong các dung môi hữu cơ.

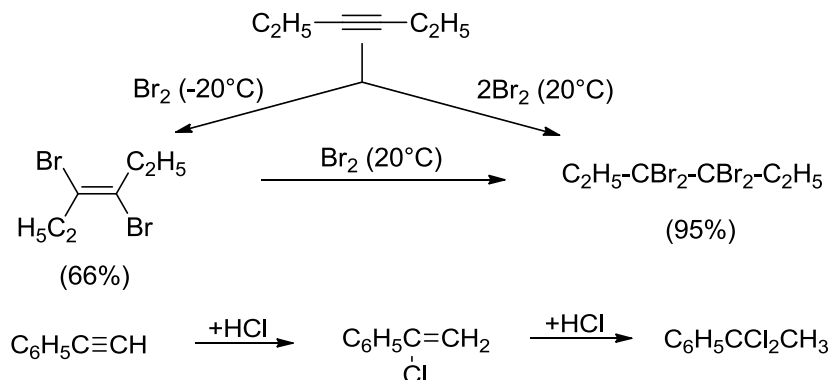
III. Tính chất hóa học

- **Nhận xét chung:** giống như với anken, phản ứng cộng electrophin là một phản ứng (*khá*) đặc trưng đối với ankin (*không đặc trưng như ở anken*).

1. Phản ứng cộng electrophin

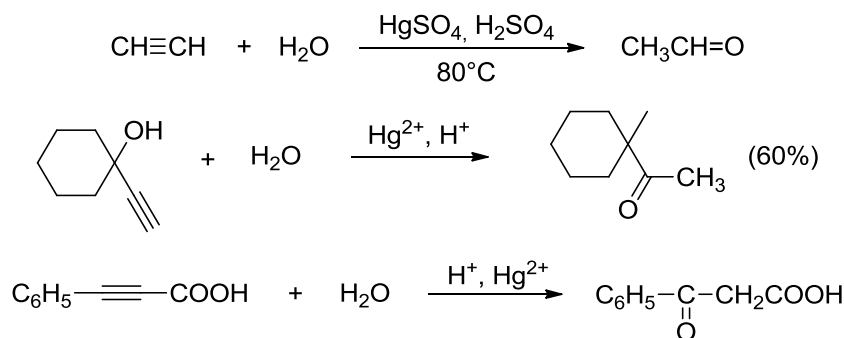
a. Cộng halogen và hiđrohalogenua

- Cộng halogen X_2 và HX vào lk ba $C\equiv C$ có thể thực hiện từng bậc và cũng tuân theo qui tắc chung là đi qua tptg, cacbocation bền vững hơn.

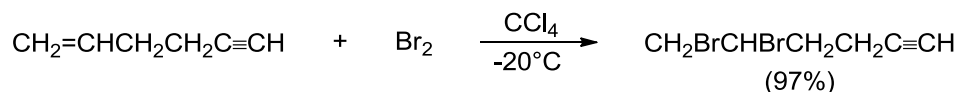


b. Cộng nước

- Nước cộng vào ankin dưới tác dụng của Hg^{2+} và axit mạnh (phản ứng Kucherop, 1881). Phản ứng cũng tuân theo qui tắc Maccopnicop.



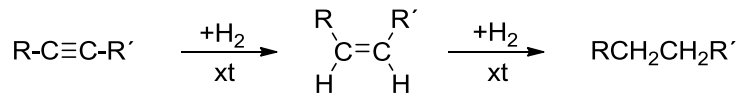
- Tốc độ cộng brom, clo vào anken lớn hơn rất nhiều so với vào ankin, còn cộng HOH (và HX) thì khác nhau không nhiều:



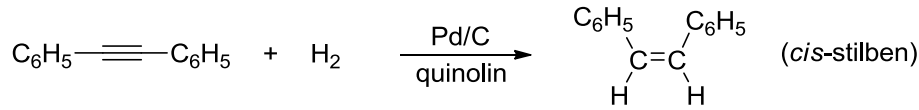
2. Phản ứng hiđro hóa

a. Hiđro hóa xúc tác kim loại chuyển tiếp: đặc thù *cis*

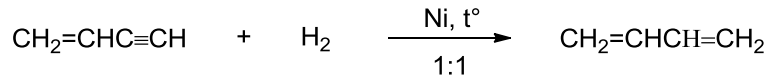
- Khi có xúc tác kim loại chuyển tiếp Ni, Pt hoặc Pd, ankin cộng hiđro tạo ra anken, tiếp đó là ankan. Phản ứng theo cơ chế cộng *cis*.



- Muốn phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo *cis*-anken, người ta thường làm giảm bớt hoạt tính xúc tác, ví dụ Pd tẩm $CaCO_3$, hoặc $Pb(CH_3COO)_2$, Pd/C tẩm quinolin hay piridin.

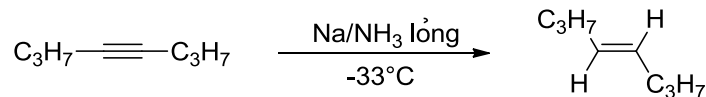


- Ankin dễ bị khử hóa bởi H_2 hơn anken tương ứng.



b. Khử bằng Na/NH_3 lỏng: đặc thù *trans*

- Để có anken có cấu hình *trans*, người ta khử amin bằng Na trong amoniac lỏng.

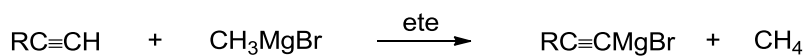
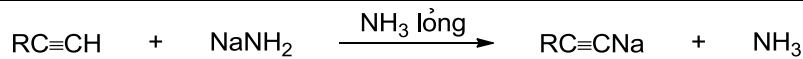


Gốc *trans*-vinyl bền vững hơn nên ưu tiên được tạo thành, do đó sản phẩm anken có đặc thù lập thể *trans*.

3. Phản ứng thế nguyên tử H ankin

- Tính axit của ankin đầu mạch

Axit	RCOOH	ROH	HOH	NH_2-H	$RC\equiv CH$	$RCH=CH_2$	R-H
pKa	4-5	16-18	16	35	25	42	≥ 55

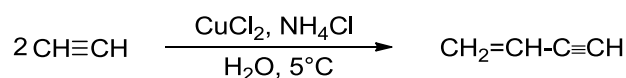


- Thế bởi kim loại kiềm: tự độc.

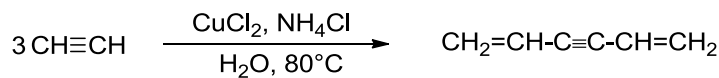
4. Phản ứng oligome hóa: Tự độc

- Ankin không dễ dàng trùng hợp thành polime như anken. Khi có mặt xúc tác thích hợp, chúng bị oligome hóa.

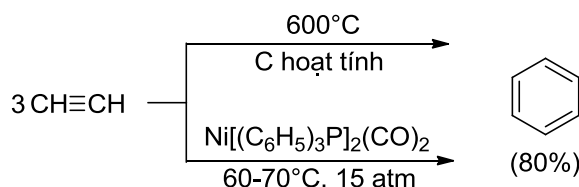
i. Dime hóa



ii. Trime hóa



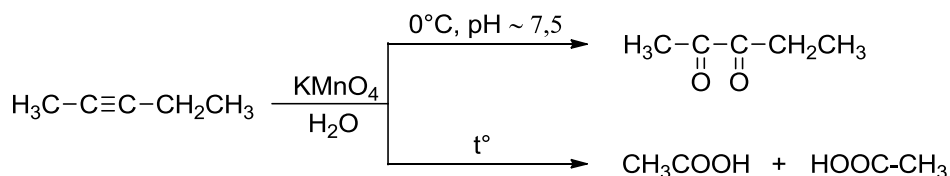
iii. Xiclooligome hóa



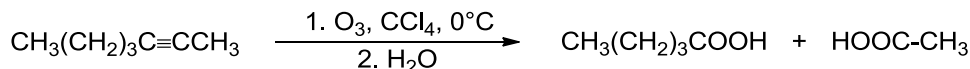
5. Phản ứng oxi hóa

a. Phản ứng oxi hóa giữ nguyên mạch và cắt mạch cacbon

- Ankin làm mất màu dd thuốc tím giống như anken. Tùy thuộc điều kiện t° và môi trường mà tạo ra các sp khác nhau.



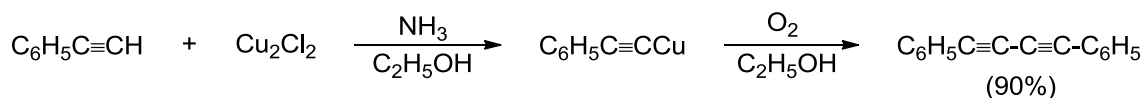
- Phản ứng ozon phân ankin luôn dẫn tới sản phẩm axit cacboxylic



Cả hai phản ứng này có thể dùng để nhận biết vị trí nối 3 trong mạch C.

b. Oxi hóa tầng mạch (**tự đọc**)

- Năm 1870, Glaser phát hiện: huyền phù của ankinua Cu(I) trong rượu bị oxi hóa bởi oxi không khí thành diin liên hợp:

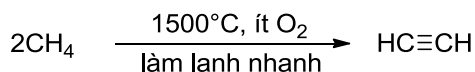


IV. Điều chế và ứng dụng

1. Điều chế

a. Trong công nghiệp

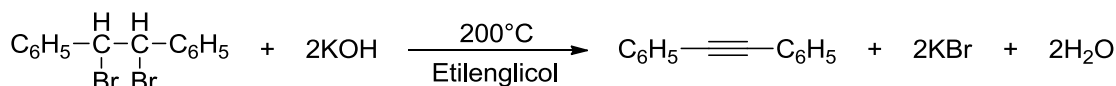
- Trước những năm 50 của thế kỉ XX, axetilen được sản xuất từ đá vôi và than đá. Phương pháp này tốn điện và độc hại cho môi trường.
- Ngày nay, axetilen được sản xuất từ CH₄



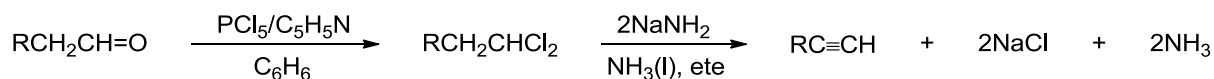
- Thêm lượng nhỏ O₂ vào hh phản ứng để thực hiện phản ứng tỏa nhiệt. Phản ứng thực hiện trong một khoảng thời gian rất ngắn (0,1 s) để tránh sự phân hủy axetilen.

b. Trong phòng thí nghiệm

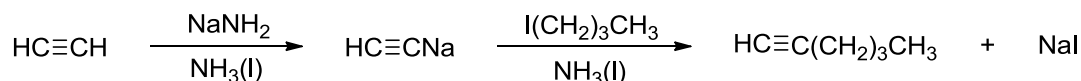
i. Tách 2 phân tử HX từ đihalogen vicinal



ii. Tách 2HX từ dx gem-đihalogen



iii. Ankyli hóa ankinua



2. Ứng dụng

i. Làm nhiên liệu

- Ngọn lửa oxi – axetilen cháy cho ngọn lửa có nhiệt độ cao và sáng chói nên được dùng để hàn cắt kim loại hay thắp sáng.

ii. Làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ

- Từ axetilen, người ta điều chế ra axetanđehit, vinyl clorua, vinyl axetilen, butadien, cloropren, acrilonitril, ... Các chất này được dùng để sản xuất hóa chất cơ bản, tổng hợp polime.

Bài 3: POLIEN LIÊN HỢP

- Polien là các hidrocarbon có từ 2 lk đôi trở lên.
- Polien có 2 lk đôi liền nhau: anlen (allen). C ở trạng thái lai hóa gì?
- Các polien có các lk đôi ở cách xa nhau hơn một lk đơn: polien thường, có tính chất hóa học tương tự anken.
- Quan trọng hơn cả là các polien có lk đôi xen kẽ/luân phiên với các lk đơn. Đó là các polien liên hợp.

I. Cấu trúc và đồng phân

1. Cấu trúc:

- Polien liên hợp là các hợp chất có nhiều nối đôi C=C xen kẽ/luân phiên với các liên kết đơn C-C.

2. Đồng phân

- Anlen và polien với các nối đôi biệt lập là đồng phân của polien liên hợp.

II. Tính chất hóa học

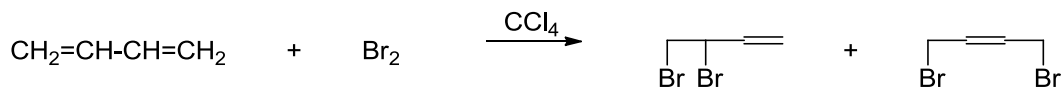
(Phản ứng cộng 1,2-, 1,4- vào dien liên hợp, phản ứng cộng đóng vòng [4+2]).

- *Polien liên hợp*: polien liên hợp thì về cơ bản tương tự như anken, nhưng có những tính chất hóa học đặc trưng cho các nối đôi liên hợp.

1. Phản ứng cộng 1,2- và 1,4- vào dien liên hợp

i. Cộng electrophin vào dien liên hợp

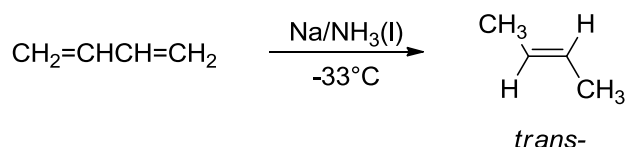
- Các halogen (Cl₂, Br₂), hidrohlogenua HX và một số tác nhân khác cộng vào dien liên hợp theo cơ chế A_E tạo ra hh sản phẩm cộng -1,2 và -1,4. Tỷ lệ sản phẩm chủ yếu phụ thuộc vào nhiệt độ.



Nhiệt độ (°C)	Sp cộng -1,2	Sp cộng -1,4
-80	80	20
-15	54	46
40	20	80
60	10	90

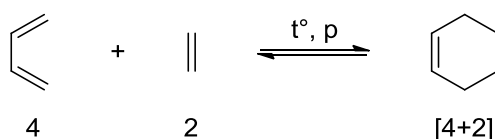
ii. Cộng hidro vào dien liên hợp

- Khi dùng 1 mol hidro cho 1 mol dien liên hợp tạo hỗn hợp sản phẩm cộng -1,2 và -1,4. Để thực hiện phản ứng cộng chọn lọc -1,4, người ta dùng tác nhân khử Na dạng hỗn hống trong NH₃ lỏng.



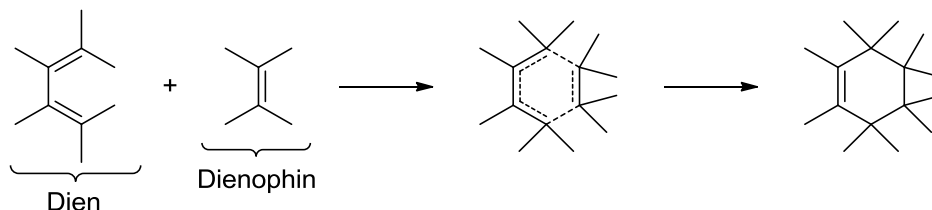
2. Phản ứng cộng đóng vòng [4+2] (phản ứng Diels-Alder)

- Năm 1928, Diels và Alder phát hiện ra rằng nhiều dien liên hợp tham gia phản ứng cộng đóng vòng với anken hoặc ankin.

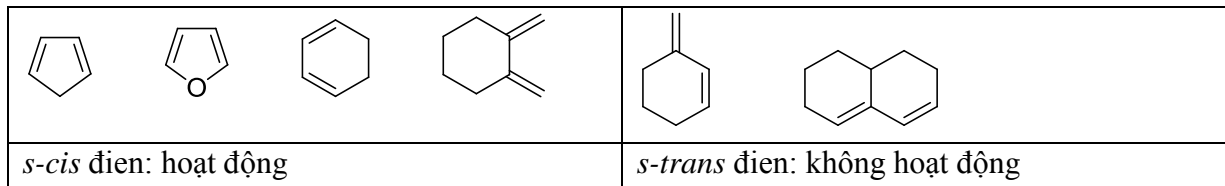


- Đặc điểm và các yếu tố ảnh hưởng:

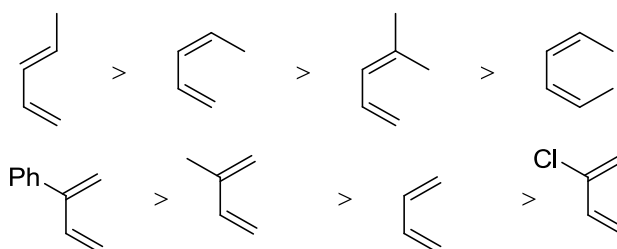
- Sự cộng dien và dienophin là đồng thời/đồng bộ (pericyclic)



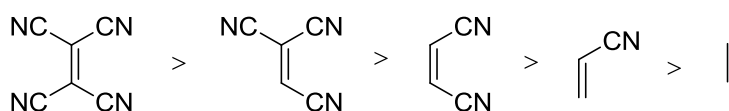
- Các dien phải ở dạng *s-cis*:



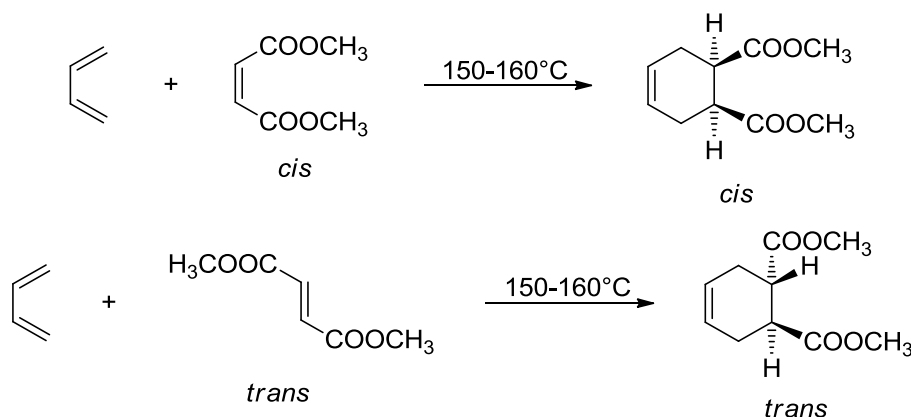
- Các nhóm đẩy e mà không gây hiệu ứng không gian làm tăng knpư của dien.



- Những nhóm hút e làm tăng knpư của dienophin.



- Đặc thù lập thể: phản ứng xảy ra theo kiểu **cộng syn**, cấu hình dienophin được bảo toàn khi tạo thành sản phẩm.



III. Điều chế và ứng dụng

1. Điều chế

- Trong công nghiệp*: phản ứng xúc tác kim loại chuyển tiếp.
- Trong phòng thí nghiệm*: khử 1,3-điin bằng H_2 , xt Pd/CaCO₃ (xt Lindlar) hoặc $(C_6H_{11})_2BH$.

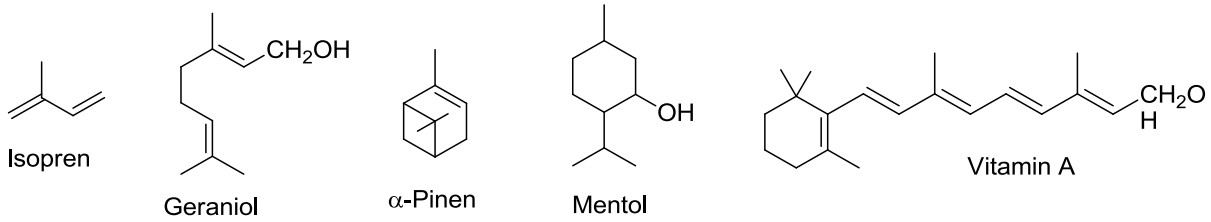
2. Ứng dụng

- *Dien liên hợp*: điều chế cao su tổng hợp.
- *Polien và dẫn xuất*, ví dụ các tecpenoit trong động vật và thực vật: dùng làm hương liệu, dược liệu.

Bài 4: TECPEN

I. Khái niệm chung về tecpen

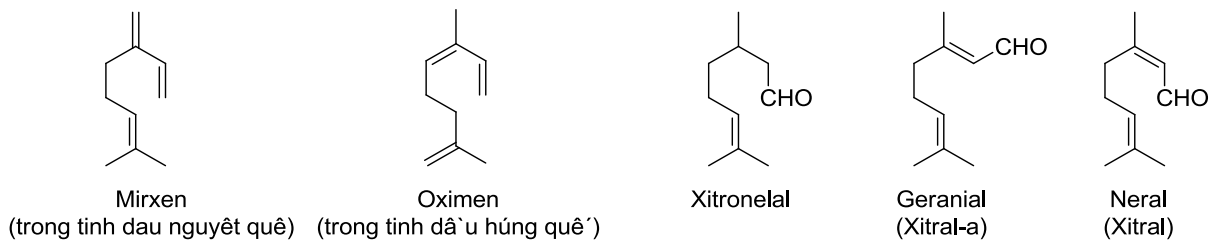
- Ví dụ: các hợp chất có nguồn gốc thực vật, thường là thành phần của tinh dầu hoặc nguồn gốc động vật. Chúng thường có mùi thơm hấp dẫn nên thường được dùng làm hương liệu hoặc đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sinh hóa. Lấy ví dụ với vitamin A.



- Mặc dù có dạng mạch rất đa dạng (mạch hở, mạch vòng), có số lượng C khác nhau nhưng terpen (là những hợp chất hữu cơ chứa C, H và O) đều có bộ khung cacbon gồm nhiều mắt xích giống với khung cacbon của isopren, dạng $(\text{iso-C}_5)_n$, với $n \geq 2$.
- **Qui tắc isopren:** nghiên cứu cấu trúc của nhiều terpen cho thấy bộ khung cacbon của chúng gồm nhiều đơn vị isopren nối với nhau theo kiểu „đầu nối với đuôi“.
- Do phân tử terpen thường có lk đôi, nên cấu trúc của chúng thường được xác định bằng phương pháp ozon phân. Khi sắp xếp các mảnh của phản ứng ozon phân cần lưu ý đến qui tắc isopren.

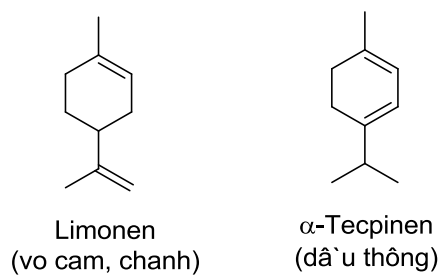
II. Monotecpen: $(\text{iso-C}_5)_2$

1. Axiclic monotecpen

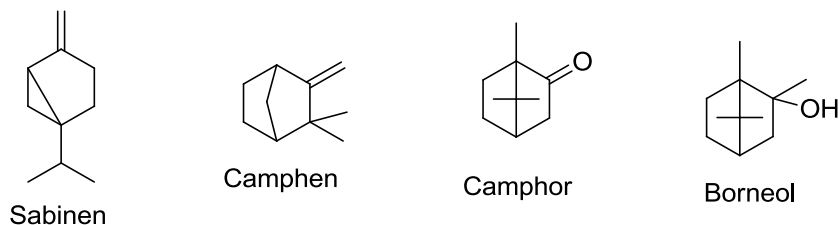


2. Xiclic monotecpen

- **Monoxiclic**



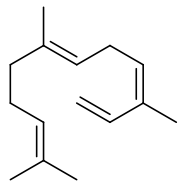
- **Bixiclic**



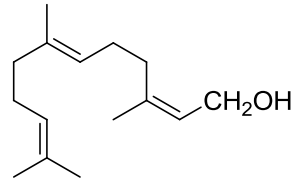
III. Secquitecpen: $(\text{iso-C}_5)_3$

1. Axiclic secquitecpen

- Tiêu biểu là farnezen và farnezol trong tinh dầu cam quýt.

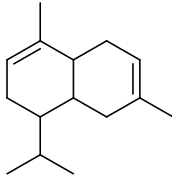


Farnezen ($C_{15}H_{24}$)

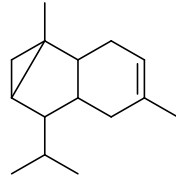


Farnezol ($C_{15}H_{26}O$)

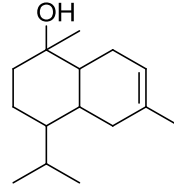
2. Xiclic secquitecpen



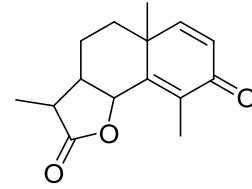
Cadien



Copaen



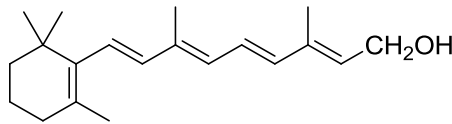
α -Cadinol



Xantonin

IV. Các teepen khác (tự đọc)

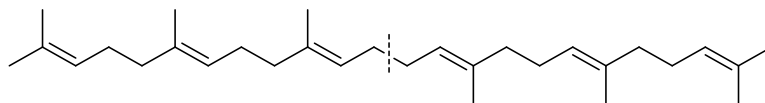
1. Đitecpen



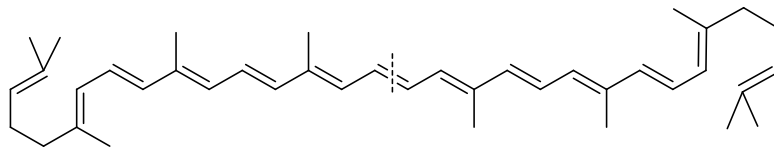
Retinol (Vitamin A)

2. Tri- và tetratecpen

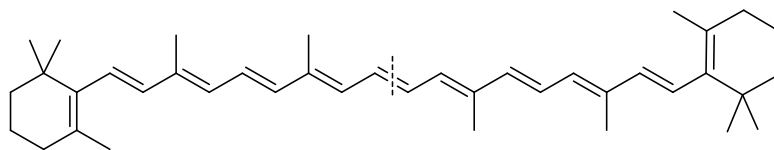
- Tritecpen Squalen $C_{30}H_{50}$ trong dầu gan cá mập, dùng để tổng hợp steroid (có 1 lk không tuân theo qui tắc isopren).



- Tetratecpen $C_{40}H_{56}$ tạo sắc tố của hoa quả



Licopen (trong cà chua)



β -Caroten (trong cà rốt)

3. Politecpen

- Cao su thiên nhiên: poli-*cis*-isopren (đàn hồi).
- Nhựa gutapeche: poli-*trans*-isopren (giòn).