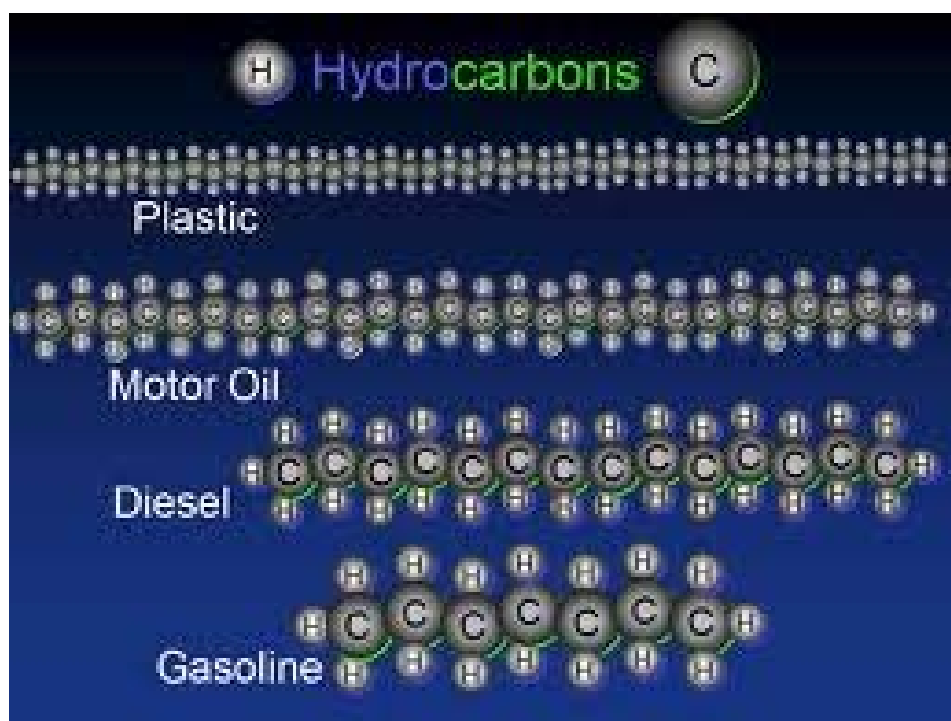


HYDROCARBON



MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<i>Lời nói đầu</i>	1
Chương 1. Hidrocacbon no	2
1.1. Ankan, giới thiệu metan	2
1.1.1. Dãy đồng đẳng metan, đồng phân.....	2
1.1.2. Danh pháp	4
1.1.3. Tính chất vật lý	6
1.1.4. Các phương pháp điều chế.....	7
1.1.5. Tính chất hoá học của ankan.....	9
1.1.6. Chất tiêu biểu CH ₄	13
1.2. Phản ứng thế theo cơ chế gốc: S _R và khả năng phản ứng	15
1.2.1. Đặc điểm của cơ chế gốc S _R	15
1.2.2. Cơ chế phản ứng	15
1.2.3. Ảnh hưởng của cấu tạo đến phản ứng thế S _R	17
1.2.4. Hoá học lập thể của phản ứng S _R	18
1.2.5. Ảnh hưởng của tác nhân	18
1.3. Xycloankan	19
1.3.1. Danh pháp	19
1.3.2. Đồng phân	22
1.3.3. Các phương pháp điều chế.....	23
1.3.4. Tính chất vật lý	25
1.3.5. Tính chất hoá học.....	26
1.3.6. Các thuyết giải thích về cấu tạo các hợp chất vòng.....	28
1.3.7. Xycloankan tiêu biểu: xyclohexan	29
Câu hỏi và bài tập.....	32
 Chương 2. Hidrocacbon không no	 34
2.1. Anken, cơ chế phản ứng tách: E ₁ , E ₂ , E _i , E _{1cb} , hướng tách, quan hệ giữa phản ứng tách và thế; phản ứng cộng A _E , khả năng và hướng cộng	34
2.1.1. Dãy đồng đẳng của etylen.....	34
2.1.2. Cách gọi tên	34
2.1.3. Đồng phân	35
2.1.4. Tính chất vật lý	36
2.1.5. Các phương pháp điều chế.....	37
2.1.6. Tính chất hoá học.....	39
2.1.7. Phản ứng tách.....	58
2.1.8. Anken tiêu biểu: etilen C ₂ H ₄	75
2.2. Ankadien-tecpenoit.....	77
2.2.1. Ankadien	77

2.1.2. Terepeneoic	93
2.3. Ankin	102
2.3.1. Cấu tạo và gọi tên.....	102
2.3.2. Tính chất vật lý	104
2.3.3. Các phương pháp điều chế và ứng dụng	104
2.3.4. Tính chất hoá học.....	108
2.3.5. Giới thiệu axetylen.....	118
Câu hỏi và bài tập	120
Chương 3. Hidrocacbon thơm.....	122
3.1. Benzen và đồng đẳng.....	122
3.1.1. Cấu tạo của vòng benzen	122
3.1.2. Đồng phân và danh pháp.....	125
3.1.3. Quy tắc (4n+2) của Huycken.....	126
3.1.4. Phương pháp điều chế.....	127
3.1.5. Tính chất vật lý	132
3.1.6. Tính chất hoá học	132
3.1.7. Aren loại benzen tiêu biểu: Benzen	150
3.2. Các aren khác và các hợp chất thơm không có vòng benzene	151
3.2.1. Hidrocacbon thơm nhiều nhân	151
3.2.2. Hợp chất thơm không chứa vòng benzene.....	155
Câu hỏi và bài tập	158
Chương 4. Hidrocacbon thiên nhiên.....	159
4.1. Dầu mỏ	159
4.1.1. Nguồn gốc của dầu mỏ	159
4.1.2. Thành phần và phân loại dầu mỏ	159
4.1.3. Hoá học của quá trình chế biến dầu mỏ.....	160
4.1.4. Dầu mỏ ở Việt Nam	166
4.1.5. Tổng hợp nhiên liệu lỏng.....	167
4.2. Khí thiên nhiên	168
4.2.1. Nguồn khí thiên nhiên, phân loại, thành phần và quy luật phân bố các cấu tử trong các khí	168
4.2.2. Ứng dụng của khí thiên nhiên.....	169
4.2.3. Khí thiên nhiên ở nước ta.....	170
4.3. Chứng cất than đá	170
4.3.1. Chứng cất than mỡ	170
4.3.2. Xử lý nhựa than đá.....	171
Câu hỏi và bài tập	172
Tài liệu tham khảo	173
Mục lục	174

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách Hợp chất hữu cơ hydrocacbon được biên soạn theo nội dung của chương trình đào tạo hệ chính quy môn học này ở bậc đại học và cao đẳng đã được giảng dạy trong nhiều năm ở trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

Nội dung cuốn sách gồm có 4 chương: Hydrocacbon no; Hydrocacbon không no; Hydrocacbon thơm; Hydrocacbon thiên nhiên. Sau mỗi chương có một số câu hỏi, bài tập cho sinh viên tự giải nhằm củng cố thêm các kiến thức về lý thuyết.

Cuốn sách là tài liệu học tập cho sinh viên các chuyên ngành hóa học sư phạm, hóa dược, hóa sinh môi trường...; làm tài liệu tham khảo cho cán bộ làm công tác giảng dạy, nghiên cứu khoa học, cho các học viên cao học, nghiên cứu sinh các chuyên ngành hóa học.

Trong quá trình biên soạn chắc chắn còn nhiều thiếu sót chưa thật làm hài lòng bạn đọc; Chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp để hoàn thiện hơn.

Tác giả

CHƯƠNG 1. HIDROCARBON NO

Hidrocarbon là tên chung của tất cả các hợp chất hữu cơ mà thành phần phân tử chỉ chứa hai loại nguyên tố là cacbon và hiđro. Hidrocarbon là những hợp chất hữu cơ đơn giản nhất.

Dựa trên cơ sở cấu tạo hoá học, có thể phân hidrocarbon thành những loại sau:

- Khi mạch hidrocarbon là mạch hở, ta có các loại hidrocarbon no (ankan), hidrocarbon chưa no chứa các liên kết đôi (anken), hidrocarbon chưa no chứa các liên kết ba (ankin).

- Khi mạch hidrocarbon là mạch vòng, ta có các loại hidrocarbon vòng no (xyclo ankan), hidrocarbon chưa no chứa liên kết ba (xyclo ankin), hợp chất thơm chứa nhân benzen trong phân tử (aren).

1.1. Ankan, giới thiệu metan

1.1.1. Dãy đồng đẳng metan, đồng phân

1) Dãy đồng đẳng metan

Ankan thuộc loại hidrocarbon mạch hở, trong phân tử chỉ có các liên kết C—C, C—H nên gọi là hidrocarbon no hay còn gọi là parafin (do có ít ái lực trong các phản ứng hoá học).

Công thức chung là: C_nH_{2n+2} hay $H(CH_2)_nH$.

Khi $n = 1$, đó là hidrocarbon đơn giản nhất: CH_4 được gọi là metan.

$n = 2$: ta có etan C_2H_6 .

$n = 3$: propan C_3H_8

$n = 4$: butan C_4H_{10} .

Như vậy, mỗi khi tăng n thêm một đơn vị, ta được một hidrocarbon no mới chỉ khác chất đứng trước một nhóm CH_2 gọi là nhóm metylen.

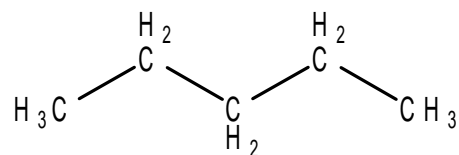
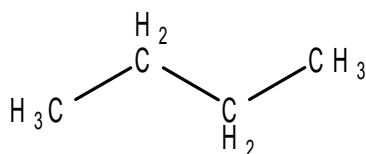
Toàn bộ các hidrocarbon no mạch hở khác nhau trong thành phần phân tử bởi một bội số các nhóm metylen hợp thành dãy đồng đẳng của metan.

2) Đồng phân

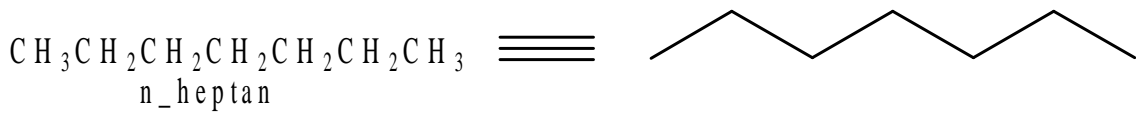
a) Cấu trúc của ankan

- Công thức phẳng:

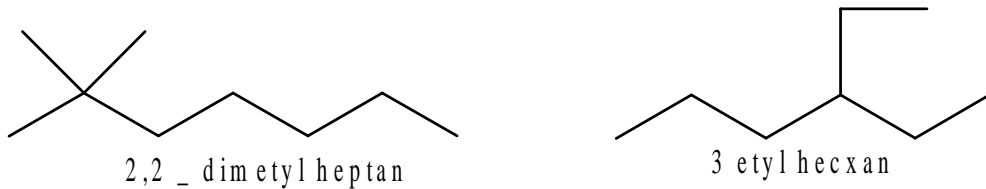
Trong phân tử ankan, các nguyên tử cacbon đều có lai hoá sp^3 nên phân tử được biểu diễn bằng đường ziczác.



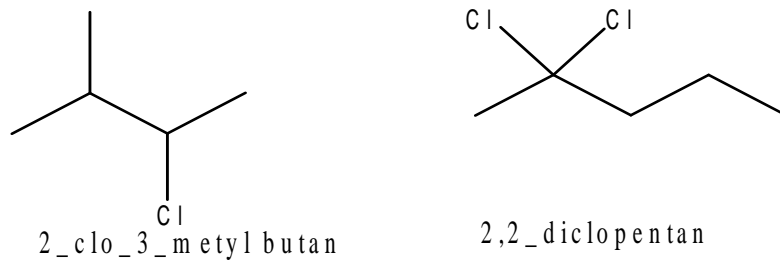
Để đơn giản, người ta chỉ biểu diễn mạch cacbon bằng đường ziczác, ẩn các nguyên tử cacbon ở góc còn hiđro không được biểu diễn.



Các ankan có nhánh cũng được biểu diễn tương tự.



Nếu các nhóm thế không phải là hidrocacbon phải ghi rõ.



- Công thức không gian:

Cấu trúc không gian gây ra bởi cấu trúc tứ diện của cacbon, được biểu diễn theo hình tứ diện.

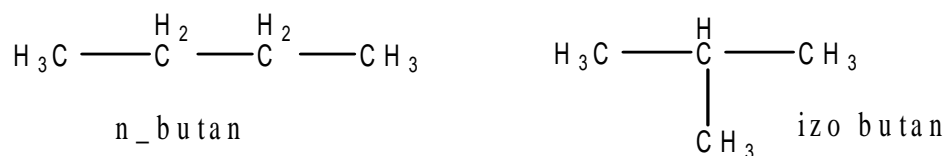


Nếu 4 nhóm thế đều giống nhau ta có hình tứ diện đều, nếu các nhóm thế khác nhau thì hình tứ diện sẽ lệch.

b) Đồng phân

- Đồng phân cấu tạo:

Ankan có đồng phân cấu tạo là đồng phân mạch cacbon. Bắt đầu từ butan C_4H_{10} là xuất hiện đồng phân về mạch cacbon



Khi số nguyên tử cacbon tăng thì số đồng phân tăng lên rất nhanh.

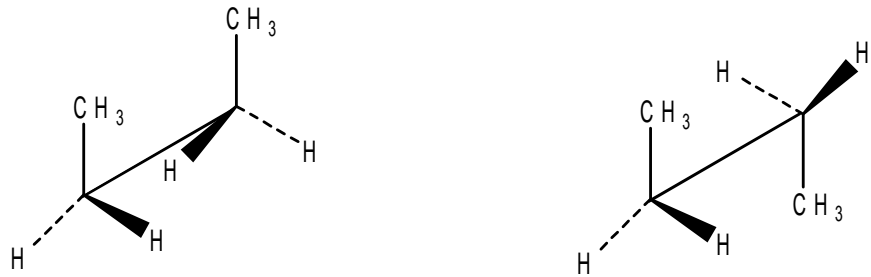
Số nguyên tử cacbon:	1	2	3	4	5	6	7	8
Số đồng phân:	1	1	1	2	3	6	9	18

- Đồng phân cấu dạng:

Ngoài các đồng phân cấu tạo ở trên, ankan có đồng phân cấu dạng là do khả năng quay xung quanh liên kết σ_{C-C} . Các đồng phân cấu dạng thường được biểu diễn ở mô hình lập thể: phối cảnh và newman.

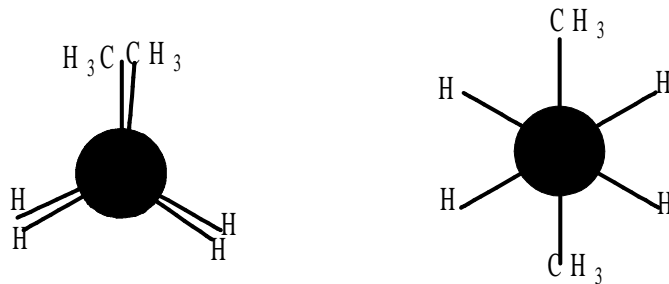
Do khả năng quay xung quanh liên kết $C-C$ với các góc quay khác nhau nên có vô số đồng phân. Song người ta chỉ quan tâm tới hai dạng: đồng phân che khuất có năng lượng cao nhất và đồng phân xen kẽ có năng lượng thấp nhất.

- Công thức phối cảnh: biểu diễn sự phân bố nhóm thế ở hai nguyên tử cacbon đã chọn theo hướng đường chéo từ trái sang phải.



Nếu các nhóm thế trùng nhau ta có dạng che khuất, nếu nhóm thế sau nằm giữa hai nhóm thế trước ta có dạng xen kẽ.

- Công thức chiếu Newman: phân tử được nhìn dọc theo liên kết $C-C$. Cacbon sau che khuất cacbon trước biểu diễn bằng đường tròn còn cacbon trước là giao điểm của các nhóm thế. Các nhóm thế trùng nhau là che khuất, còn các nhóm thế ở giữa góc của nhau gọi là xen kẽ hay kim hãm.



1.1.2. Danh pháp

- Bốn chất đầu dãy đồng đẳng mang tên gọi có tính chất lịch sử:

CH_4 : metan

C_2H_6 : etan

C_3H_8 : propan

C_4H_{10} : butan.

- Từ đồng đẳng thứ 5 trở đi, tên mỗi chất xuất phát từ tên chữ số Hilap tương ứng + an:

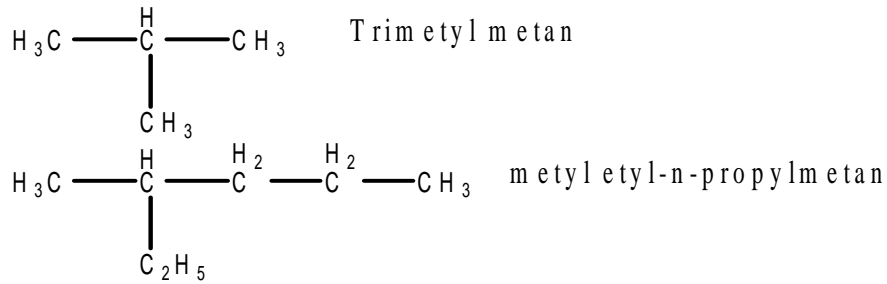


-Tên gốc: nếu bớt đi một nguyên tử hydro từ mỗi phân tử ankan ta sẽ thu được một gốc hydrocacbon no tương ứng gọi chung là ankyl. Tên cụ thể của mỗi gốc xuất phát từ tên của ankan tương ứng nhưng đổi đuôi an thành đuôi yl.

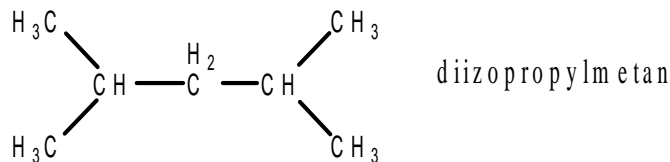


2) Danh pháp hợp lý

- Chọn nguyên tử cacbon có bậc cao nhất trong cấu tạo phân tử làm cacbon trung tâm mang tên metan. Lần lượt gọi tên các gốc chung quanh nguyên tử cacbon đó, gốc nhỏ trước, gốc lớn sau và cuối cùng là metan.

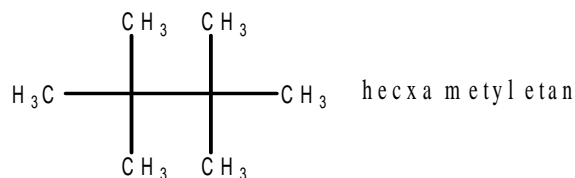


-Đôi khi, có thể chọn nguyên tử cacbon trung tâm metan không nhất thiết phải là nguyên tử cacbon có bậc cao nhất.



Do đó, cách gọi hợp lý đối với hydrocacbon no còn gọi là danh pháp metan.

-Trường hợp đặc biệt, có thể chọn hai nguyên tử cacbon liền nhau làm trung tâm etan để gọi tên một hydrocacbon no.

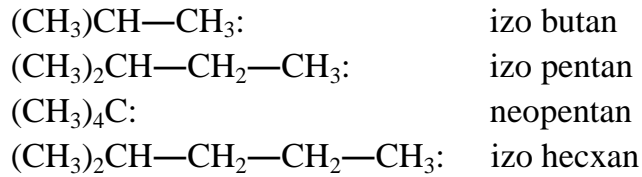


3) Danh pháp quốc tế IUPAC

Để gọi tên ankan, danh pháp IUPAC đề ra một số nguyên tắc sau:

- Giữ nguyên tên gọi các ankan thẳng không phân nhánh theo các tên gọi lịch sử và tên gọi xuất phát từ chữ Hilạp.

- Giữ nguyên tên gọi một số ankan có cấu tạo izo hoặc neo như một số ankan sau đây:

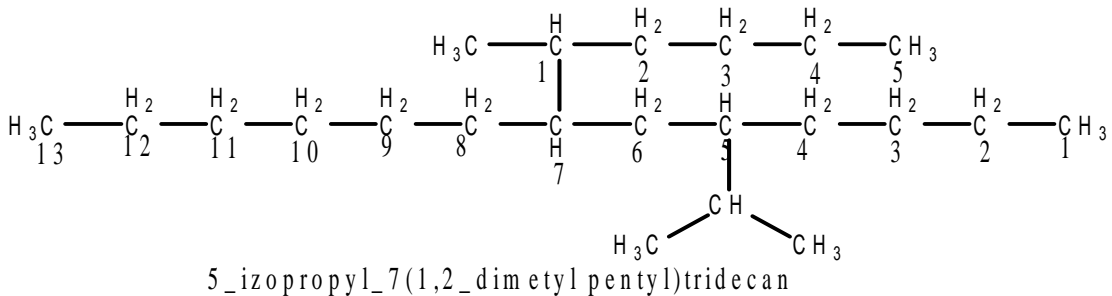


- Đối với ankan phân nhánh, chọn mạch chính là mạch cacbon dài nhất.

- Đánh số thứ tự cacbon trong mạch chính sao cho tổng số chỉ vị trí các mạch nhánh là nhỏ nhất và phải theo thứ tự tăng dần hay giảm dần từ đầu này đến đầu kia. Các số trong một dãy được coi là nhỏ nhất khi trong dãy có số đầu tiên nhỏ hơn so với số tương ứng trong dãy kia.

Nguyên tắc này được áp dụng không phụ thuộc vào bản chất các nhóm thế.

- Trong mạch nhánh lại có nhánh nhỏ thì cũng phải đánh số thứ tự trong mạch nhánh bắt đầu từ nguyên tử cacbon dính vào mạch chính.



- Khi gọi tên ankan phân nhánh, có thể gọi tên các nhánh theo trật tự A, B, C hoặc theo trật tự tăng dần tính phức tạp của nhánh, cuối cùng là tên ankan ứng với mạch chính.

1.1.3. Tính chất vật lý

Trong phân tử ankan gồm những liên kết không phân cực, sự phân bố của điện tích là đối xứng. Do đó, tổng các mômen phân cực bằng 0. Vậy, tương tác quan trọng trong ankan là tương tác Vanderwaals. Tương tác này phụ thuộc vào diện tích tiếp xúc và khoảng cách giữa hai phân tử. Vì vậy, khi phân tử càng lớn thì lực tương tác càng mạnh. Thực nghiệm đã chứng minh rằng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của ankan tăng theo chiều tăng của số nguyên tử cacbon trong phân tử. Theo kinh nghiệm, từ một số ankan thấp, nếu mạch của phân tử tăng thêm một nguyên tử cacbon thì nhiệt độ sôi của ankan tăng lên 20 đến 30⁰C.

Trong thực tế, 4 ankan đầu từ metan đến butan là những chất khí ở nhiệt độ thường. 13 ankan tiếp theo (C₅ đến C₁₇) là chất lỏng, từ ankan C₁₈ trở đi là chất rắn. Các ankan có mạch cacbon phân nhánh có điểm sôi thấp hơn các ankan đồng phân có mạch cacbon không phân nhánh. Số nhánh càng nhiều thì nhiệt độ sôi càng thấp và nhất là khi các nhánh ở cùng một nguyên tử cacbon.

Ankan không phân cực nên tan tốt trong dung môi không phân cực, không tan trong nước. Ankan thấp dễ tan trong rượu, các thành phần cao khó tan. Ankan dễ tan trong ête, trong các hidocacbon khác và trong các dẫn xuất halogen.

Tỷ trọng của các ankan tăng lên khi phân tử lượng tăng nhưng không quá 0,8 g/cm³.

Ở trạng thái kết tinh, mạch cacbon của các ankan thẳng có dạng ziczac, các nguyên tử cacbon nằm trên một mặt phẳng còn góc hoá trị thì gần bằng góc của tứ diện đều. Trong tinh thể, các phân tử này sắp xếp song song thành từng bó cách nhau một khoảng cách nhỏ.

1.1.4. Các phương pháp điều chế

Thông thường, các phương pháp điều chế các hợp chất hữu cơ được chia làm 2 loại: phương pháp công nghiệp và phương pháp phòng thí nghiệm. Hai phương pháp này có những điểm khác nhau sau đây:

- Phương pháp công nghiệp: thường thu nhận một khối lượng lớn hợp chất với giá thành thấp trong khi đó phương pháp phòng thí nghiệm cần tổng hợp một vài trăm gam, một vài gam hoặc ít hơn và không quan tâm tới giá thành sản phẩm và thời gian để tổng hợp.

- Phương pháp công nghiệp thường chọn cách thu nhận hợp chất sao cho tiện lợi về việc tận dụng dây chuyền công nghệ và thiết bị. Vì vậy, phương pháp công nghiệp chỉ có ý nghĩa với cách thu nhận một hợp chất nhất định. Trái lại, phương pháp phòng thí nghiệm quan tâm đến việc sử dụng cho cả một loạt hợp chất cùng loại với nhau.

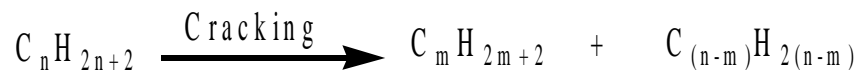
1) Phương pháp công nghiệp.

a) Nguồn thu nhận chính của ankan là khí thiên nhiên và dầu mỏ

Trải qua hàng triệu năm, các chất hữu cơ phức tạp của động vật và thực vật đã chuyển hoá thành hỗn hợp ankan có thành phần từ 1 cho đến 30, 40 nguyên tử cacbon.

Khí thiên chỉ chứa những ankan nhẹ (có phân tử lượng bé) 75% metan, 15% êtan, 5% propan, phần còn lại là các ankan cao hơn và nhiều chất khác. Dầu mỏ có thành phần ankan phức tạp hơn. Bằng phương pháp chưng cất dầu mỏ, người ta tách loại ankan ra khỏi nhau và được ứng dụng rộng rãi trong đời sống cũng như công nghiệp. Các ankan là khí được sử dụng để làm chất đốt, ankan lỏng dùng làm nhiên liệu cho các động cơ, ankan cao hơn dạng dầu dùng làm chất bôi trơn, nhựa đường, các ankan rắn dùng làm nến.

Từ các ankan cao, có thể điều chế ankan thấp bằng các phản ứng cracking.



b) Phương pháp tổng hợp từ cacbon oxit CO

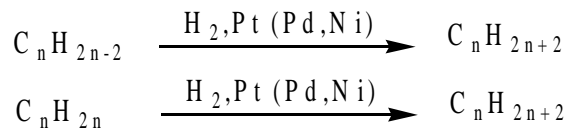
Cho hỗn hợp cacbon oxit và H₂ ở nhiệt độ 200⁰C và áp suất cao đi qua xúc tác là Fe (hay Co) thì thu được hỗn hợp ankan gồm chủ yếu là các ankan mạch thẳng và một ít ankan mạch nhánh.



2) Phương pháp phòng thí nghiệm

a) Phương pháp tổng hợp không thay đổi mạch cacbon chất ban đầu

- Hydro hoá anken và ankin.

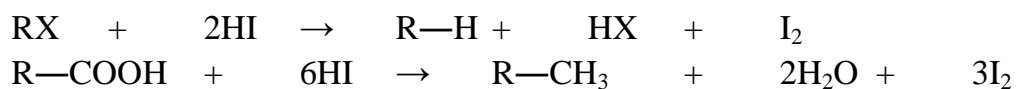


Trong thực tế người ta hay dùng Ni ở nhiệt độ trên 100°C

-Khử dẫn xuất halogen bằng kim loại trong môi trường axit.

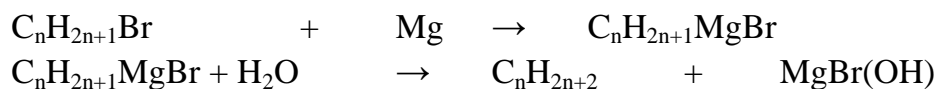


-Khử các dẫn xuất khác nhau của hidrocacbon như các dẫn xuất halogen, ancol, có thể là cả axit bằng axit iodic ở nhiệt độ cao:



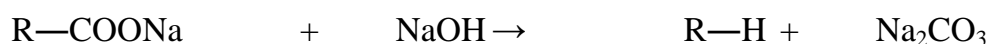
Phản ứng này để điều chế ankan có mạch cacbon lớn.

-Thuỷ phân hợp chất cơ kim hay khử hoá các dẫn xuất halogen bằng tác nhân Grignard RMgX:



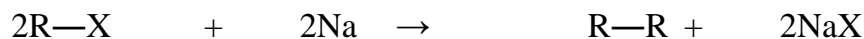
b) Phương pháp làm giảm mạch cacbon ban đầu

Phương pháp kiềm nóng chảy hay phương pháp Duma: cất khan muối kiềm hoặc kiềm thổ của axit cacboxylic với vôi tôi xút sẽ thu được hidrocacbon có mạch cacbon giảm đi một nguyên tử so với axit cacboxylic.

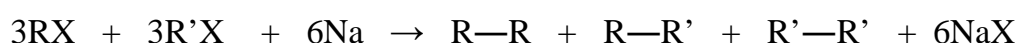


c) Phương pháp tổng hợp làm tăng mạch cacbon ban đầu

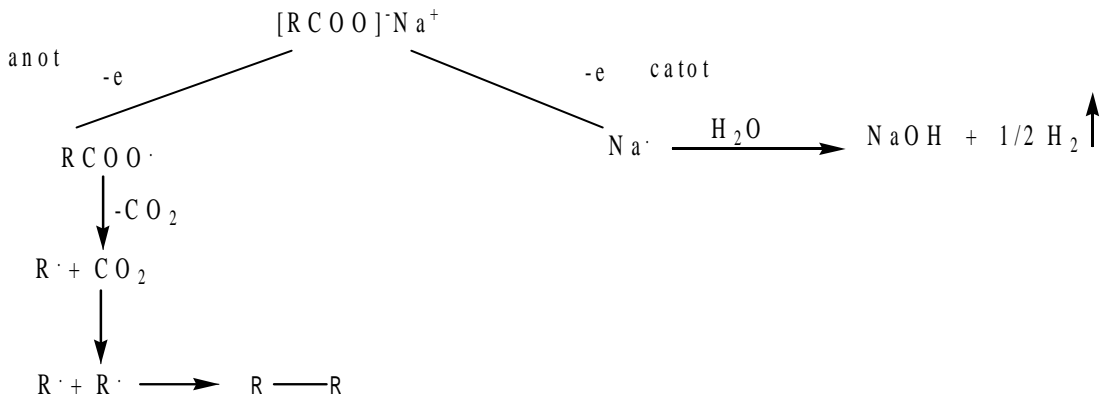
-Phản ứng tổng hợp Vuyéc (Wurtz):



Nếu dùng hai loại dẫn xuất halogen có gốc khác nhau ta sẽ thu được hỗn hợp ba sản phẩm:



- Phản ứng điện phân dung dịch muối axit: phản ứng Kolbe:



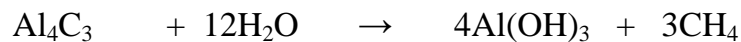
Trong tất cả các phương pháp trên đây, phương pháp hiđrô hoá anken có ý nghĩa nhất vì phản ứng tiến hành đơn giản (chỉ cần khuấy anken với hiđrô ở áp suất vừa phải và một lượng xúc tác nhỏ ta sẽ thu được một ankan có khung carbon giống anken ban đầu), nguyên liệu rẻ và dễ thu nhận bằng nhiều phương pháp khác nhau.

Khử hoá hợp chất cơ kim cũng là một phương pháp có ý nghĩa thực tế lớn vì các ankyll halogenua dễ dàng được thu nhận từ các hợp chất khác. Tuy nhiên, trong trường hợp yêu cầu điều chế một chất nào đó mà có thể sử dụng cả hai phương pháp thì nên chọn phản ứng hiđrô hoá anken vì nó đơn giản và cho hiệu suất phản ứng cao hơn.

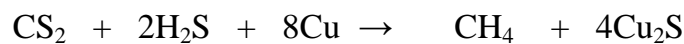
Phản ứng Vuyéc chỉ có ý nghĩa điều chế hiđrocacbon đối xứng.

* Một số phương pháp điều chế metan:

- Từ cacbua nhôm:



- Từ sunfua carbon:



- Từ axêtat natri:



1.1.5. Tính chất hoá học của ankan

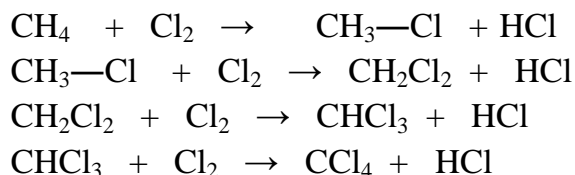
Trong cấu tạo phân tử của ankan, chỉ có hai loại liên kết C—C và C—H. Đó là những liên kết cộng hoá trị không phân cực. Khả năng phản ứng của các liên kết này nói chung là rất kém. Do đó, các ankan thể hiện một phần nào đó trở về mặt hoá học nên trước đây người ta gọi ankan là parafin (ít ái lực hoá học). Tuy nhiên, ankan chỉ trở đối với các tác nhân ion như các bazơ, các axit vô cơ trung tính và các chất oxy hoá trong dung dịch nước. Trái lại, chúng phản ứng tương đối dễ dàng với nguyên tử và các gốc tự do vì sự phân cắt dị li các liên kết C—H đòi hỏi một năng lượng quá lớn, sự phân cắt liên kết C—H đặc trưng bởi sự phân cắt đồng li. Và ankan không có khả năng kết hợp với hiđrô nên được gọi là hiđrocacbon no.

1) Phản ứng thuộc liên kết C—H, phản ứng thế

a) Phản ứng halogen hoá

- Nghiên cứu phản ứng clo hoá metan:

Hỗn hợp khí metan và clo dưới tác dụng của ánh sáng hoặc nhiệt độ ($250\div 400^{\circ}\text{C}$) thì chúng sẽ tác dụng mãnh liệt với nhau tạo thành phân tử metyl clorua. Metyl clorua có thể tiếp tục tham gia phản ứng clo hoá tạo metylen clorua. Phản ứng có thể tiếp tục xảy ra tạo triclo metan (clorofoc) hoặc tetra clo metan (cacbon tetraclorua).



Như vậy, khi clo hoá metan có ánh sáng xúc tác sẽ thu được hỗn hợp 4 sản phẩm: metyl clorua, metylen clorua, clorofoc và tetra clo metan. Cả 4 chất này đều là những chất có ứng dụng về mặt kỹ thuật.

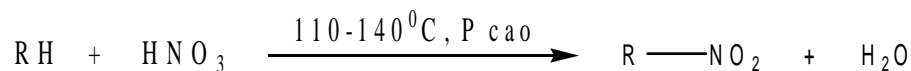
Ta nhận thấy phản ứng clo hoá metan xảy ra với những đặc tính: không tác dụng với nhau trong bóng tối và ở nhiệt độ thấp. Phản ứng dễ dàng xảy ra trong bóng tối ở nhiệt độ cao (250°C) hoặc ở nhiệt độ thường khi được chiếu sáng. Nếu phản ứng được khơi mào bằng ánh sáng thì có hàng ngàn phân tử metyl clorua được tạo thành khi phản ứng hấp thụ một photon ánh sáng. Khi có một lượng nhỏ oxy thì tốc độ phản ứng sẽ giảm đi một khoảng thời gian và thời gian này phụ thuộc vào lượng oxy có trong phản ứng.

Vì phản ứng xảy ra với điều kiện có ánh sáng và nhiệt, halogen hấp thụ năng lượng này chỉ có thể phân li đồng li thành gốc X \cdot , không có khả năng phân li thành ion vì phải cần một năng lượng cao hơn. Do đó, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc S_R ở nguyên tử cacbon no.

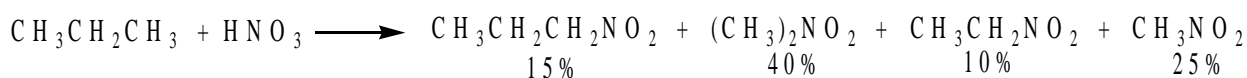
b) Phản ứng nitro hoá

Ankan không phản ứng với axit nitric đặc ở nhiệt độ thường, khi nâng nhiệt độ lên, HNO_3 đặc sẽ oxy hoá chậm các ankan bền gãy liên kết C—C và cho sản phẩm chính là các axit cacboxylic.

Tuy nhiên, dùng axit nitric loãng và tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao, áp suất cao thì có thể nitro hoá được ankan:

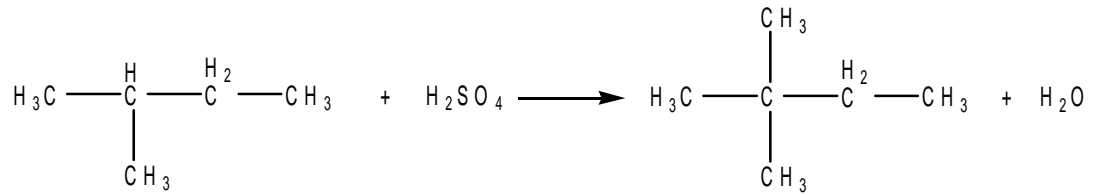


Phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế gốc thường kèm theo sản phẩm oxy hoá cắt mạch, do đó ngoài sản phẩm thế giữ nguyên mạch cacbon còn có sản phẩm mạch ngắn hơn



c) Phản ứng sunfo hoá

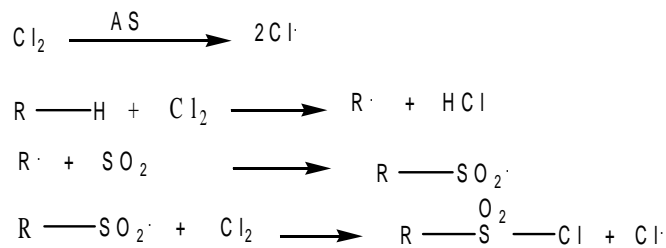
Tương tự như axit nitric, các ankan không phản ứng với axit sunfonic đặc ở nhiệt độ thường. Các ankan khi đun nóng với axit sunfuric bốc khói (oleum 15% SO₃ tự do) dễ bị sunfo hoá trực tiếp tạo ankansunfo axit ưu tiên ở cacbon bậc 3:



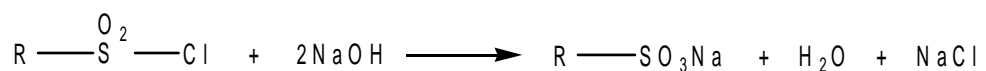
Trong thực tế, người ta thường không dùng sunfo hoá trực tiếp bằng H₂SO₄ đặc mà hay dùng phản ứng sunfo clo hoá hoặc sunfo oxi hoá.

d) Phản ứng sunfo- clo hoá

Khi cho SO₂ và clo cùng tác dụng lên ankan ở 20 ÷ 30⁰C có chiếu sáng bằng đèn tử ngoại hoặc có một chất khơi mào là peoxit ta sẽ thu được sản phẩm là ankan.

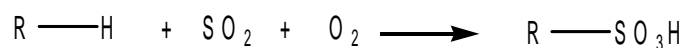


Để tránh tạo ra những sản phẩm phụ (R—Cl) ta dùng dư SO₂ và thường dùng tỷ lệ là 2:1. Khi thủy phân dẫn xuất ankansunfo clorua có mạch cacbon khá dài (hơn 10 nguyên tử C) bằng NaOH sẽ thu được muối sunfonat là những chất có tác dụng tẩy rửa tốt. Vì vậy, phản ứng sunfo clo hoá ankan có ý nghĩa thực tế là để tổng hợp các chất tẩy rửa:



e) Phản ứng sunfo oxy hoá

Khi cho SO₂ và oxi với tỷ lệ 1:1 tác dụng với ankan có mạch 6÷8 nguyên tử cacbon ở nhiệt độ 20÷30⁰C đồng thời chiếu sáng bằng đèn tử ngoại sẽ thu được sunfoaxxit.



Sự sunfo oxi hoá cũng có thể tiến hành khi có mặt anhydric axetic nhưng phải tiến hành ở nhiệt độ 45⁰C và dưới áp suất 15÷18 at.

2) Các phản ứng thuộc liên kết C—C

a) Phản ứng đốt cháy và oxy hoá

Ở nhiệt độ thường, oxi và các chất oxi hoá khác (cả những chất oxi hoá mạnh như axit crômíc và kali pemanganat) đều không tác dụng với hiđrocacbon no.

Ở nhiệt độ cao, hiđrocacbon no cháy trong không khí toả nhiệt và phát sáng. Phương trình phản ứng đốt cháy hoàn toàn như sau:



Phản ứng đốt cháy là phản ứng quan trọng của ankan, thường xảy ra với một hỗn hợp ankan, sản phẩm của phản ứng không quan trọng song yếu tố quan trọng là nhiệt năng nên ankan được sử dụng làm nhiên liệu rất tốt.

Tuy nhiên, trong những điều kiện thích hợp, có thể thực hiện phản ứng oxi hoá ankan bằng oxi không khí hoặc oxi nguyên chất sẽ thu được các hợp chất hữu cơ có chứa oxi như ancol, andehyt, axit cacboxylic v.v... Ví dụ, khi oxi hoá metan bằng không khí dưới áp suất thường ở nhiệt độ 400÷600⁰C với xúc tác là nito oxit sẽ thu được andehyt formic, còn ở áp suất 150 at, nhiệt độ 400⁰C sẽ thu được chủ yếu là metanol. Oxy hoá các ankan cao ở thể rắn bằng không khí ở 100÷130⁰C có mặt 0,3% KMnO₄ sẽ xảy ra sự bẻ gãy liên kết C—C và cho các axit béo cao. Các phản ứng trên đều áp dụng trong công nghiệp chế bơ mỡ nhân tạo, xà phòng v.v...

b) Phản ứng nhiệt phân và cracking

Các ankan tương đối bền vững với nhiệt cho tới khoảng 300÷400⁰C (metan có thể bền tới 900⁰C). Trên khoảng nhiệt độ này, các liên kết C—C trong phân tử có thể bị bẻ gãy tạo thành những phân tử nhỏ hơn. Ở 1000⁰C, các ankan bị phân huỷ thành C và H.

Tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng ta phân biệt: phản ứng nhiệt phân (trên 650⁰C) và phản ứng cracking (dưới 650⁰C).

Cracking (crack: bẻ gãy) có 2 phương pháp: cracking nhiệt và cracking xúc tác:

+ Cracking nhiệt: tiến hành trong pha khí ở nhiệt độ 600⁰C dưới áp suất thường hoặc trong pha lỏng ở 550⁰C và áp suất vài chục atmosphere. Sản phẩm là hỗn hợp các ankan và anken có mạch ngắn hơn do nhiều phản ứng xảy ra nối tiếp nhau hoặc xảy ra đồng thời.

Ví dụ:

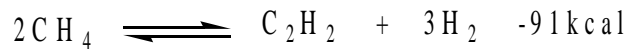
Cracking nhiệt hecxađecan C₁₆H₃₄:



Với metan, khi không có xúc tác có thể bền tới nhiệt độ 900⁰C. Khi có xúc tác, ở nhiệt độ này xảy ra phản ứng:



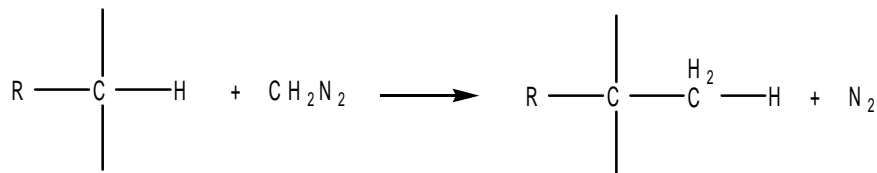
Khi CH₄ đi qua thạch anh nung đỏ tới 1000÷1200⁰C trong thời gian ngắn 0,3s sẽ thu được sản phẩm: axetilen, êtilen, butađien, ở nhiệt độ lớn hơn 1200⁰C chỉ thu được là axetilen:



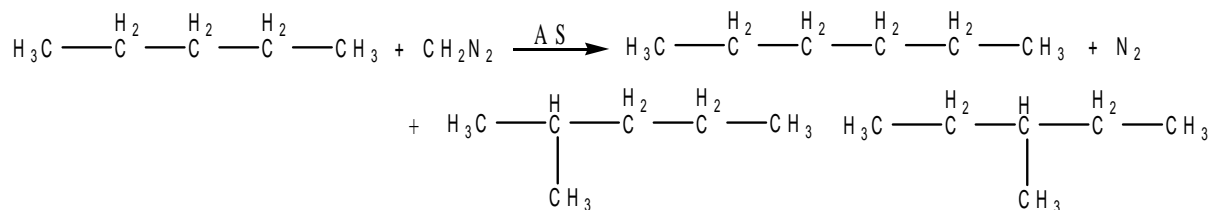
+ Cracking xúc tác: có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn cracking nhiệt ($450\div 500^\circ\text{C}$) vận tốc phản ứng nhanh hơn và sản phẩm tốt hơn (xăng). Xúc tác thường dùng: các loại nhôm silicat thiên nhiên hoặc tổng hợp như zeolithe hoặc aluminosilicat.

Trong phản ứng cracking xúc tác, bên cạnh phản ứng bẻ gãy mạch còn xảy ra sự đồng phân hoá chuyển các hidrocacbon mạch thẳng thành cấu tạo phân nhánh. Sản phẩm thu được có lượng hidrocacbon chưa no ít hơn cracking nhiệt.

c) Phản ứng với diazo metan và keten

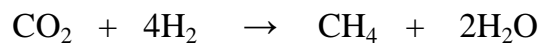


Ví dụ:



1.1.6. Chất tiêu biểu CH_4

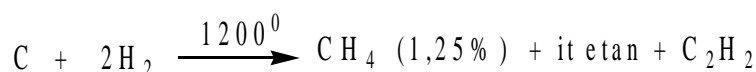
Thành phần chính của khí thiên nhiên 97÷99% metan. Metan cũng có trong khí dầu mỏ (39÷85%) hay trong các mỏ than đá. Hỗn hợp metan và không khí khi gặp lửa sẽ nổ rất mạnh. Metan cũng được tạo thành do sự phân huỷ yếm khí các bã động, thực vật dưới tác dụng của vi khuẩn hoặc có thể được tạo thành khi khử khí cacbonic:



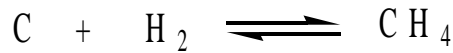
1) Các phương pháp điều chế metan

a) Tổng hợp từ C và H

Bật tia lửa điện giữa hai điện cực cacbon trong khí H_2 sẽ tạo ra một lượng nhỏ metan cùng vài hidrocacbon khác như etan, axetilen...



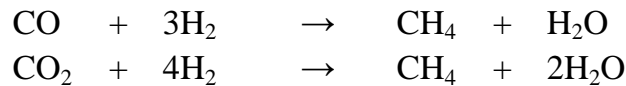
Khi tăng áp suất thì sẽ tăng hiệu suất thu CH_4 . Khi có mặt xúc tác và ở nhiệt độ thấp hơn:



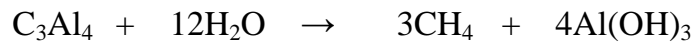
Ở 300°C, cân bằng hầu như dịch chuyển sang phải (90% CH₄) và ở 800°C cân bằng lại dịch chuyển sang trái (4,4% CH₄).

b) Khử cacbon oxit và khí cacbonic

Cho hỗn hợp khí gồm cacbon oxit và hidro hoặc cacbonic và hidro đi qua xúc tác bột niken ở 250÷400°C:



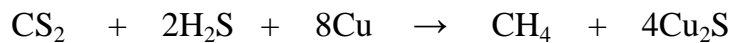
c) Thủy phân cacbua kim loại



Ngoài ra, có thể thủy phân cacbua kim loại khác như: cacbua berili, thori, urani, mangan.

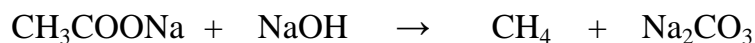
d) Đi từ cacbon đisulfua và đồng kim loại

Bằng cách cho hỗn hợp khí hidro sunfua, hơi cacbon sunfua đi qua Cu nung đỏ sẽ thu được khí metan và đồng I sunfua.



e) Đi từ axetat natri và vôi tôi xút

Đun nóng hỗn hợp axetat natri với vôi tôi xút có thể thu được khí CH₄:



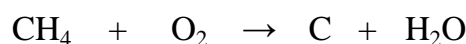
Phương pháp này có thể dùng trong phòng thí nghiệm để điều chế một lượng nhỏ CH₄.

Ngoài ra, trong thực tế, người ta có thể điều chế CH₄ bằng cách ủ phân và rác trong hầm xây có nắp đậy kín.

2) Tính chất và ứng dụng

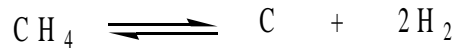
Metan là một khí không màu, không mùi, ít tan trong nước, cháy với ngọn lửa màu xanh nhạt và tỏa nhiều nhiệt nên dùng làm khí nhiên liệu.

Đốt metan trong điều kiện không đủ không khí trong những thiết bị đặc biệt sẽ tạo ra cacbon ở dạng bột than mịn.



Bột than là nguyên liệu quan trọng dùng làm chất độn trong chế tạo cao su.

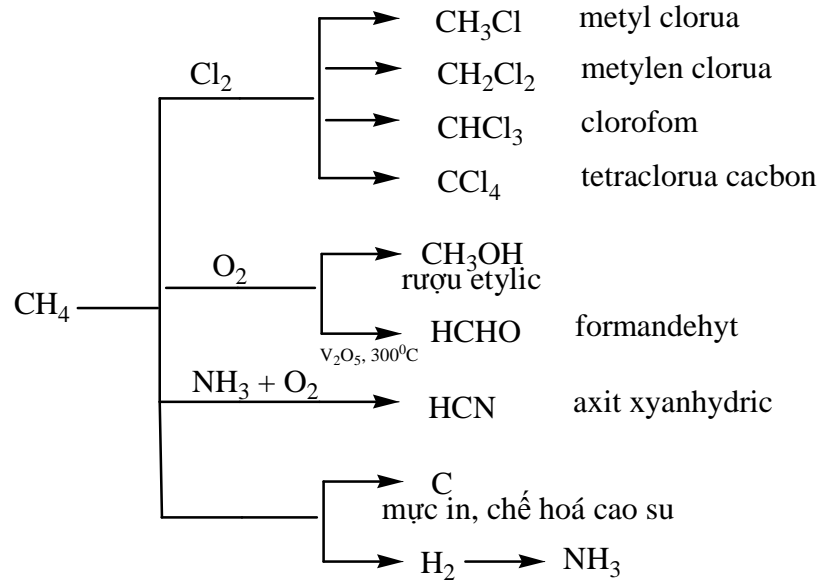
Cho metan và hơi nước đi qua xúc tác niken ở 850°C sẽ thu được hỗn hợp hidro và cacbon oxit dùng làm nguyên liệu tổng hợp.



Cho hỗn hợp sản phẩm đi qua xúc tác sắt oxit ở 400⁰C, CO sẽ chuyển thành CO₂, tách CO₂ thu được H₂ dùng để tổng hợp amôniac.

Metan cũng được dùng làm nguyên liệu tổng hợp axetilen, điều chế các dẫn xuất, axit xianhidric.

Tính chất hoá học của metan được tóm tắt như sau:

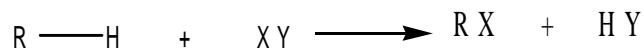


1.2. Phản ứng thế theo cơ chế gốc: S_R và khả năng phản ứng

1.2.1. Đặc điểm của cơ chế gốc S_R

Nét đặc trưng của các hidrocacbon no là tham gia phản ứng theo cơ chế gốc S_R, trong đó nguyên tử hydro đính vào cacbon no được thay thế bằng halogen hay một nhóm nguyên tử khác. Quan trọng hơn cả là phản ứng halogen hoá theo cơ chế gốc. Ngoài ra, còn có những phản ứng thế khác cũng theo cơ chế S_R như nitro hoá, sunfo clo hoá, tự oxy hoá.

Sơ đồ các phản ứng theo cơ chế gốc tự do (S_R):



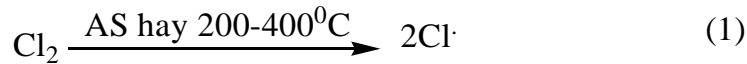
XY: halogen, SO₂Cl₂, R₃C—OCl, CCl₃Br, CF₃I.

Phản ứng xảy ra khi có chiếu sáng hoặc có mặt chất khơi mào là các peoxit.

1.2.2. Cơ chế phản ứng

Phản ứng thế theo cơ chế gốc S_R còn được gọi là phản ứng dây chuyền (hay phản ứng chuỗi) là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn mà trong đó giai đoạn này làm sinh ra những trung tâm có khả năng phản ứng mạnh để gây ra các phản ứng tiếp theo. Đây cũng là phản ứng đặc trưng cho ankan.

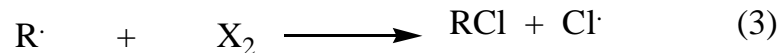
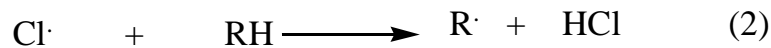
- Giai đoạn tạo gốc – giai đoạn khơi mào:



Ở giai đoạn (1) xảy ra do sự phá vỡ phân tử clo thành gốc tự do do đó cần một năng lượng để phá vỡ liên kết. Năng lượng đó được cung cấp bằng sự chiếu sáng hay sự đun nóng. Gốc tự do Cl \cdot cũng như các gốc tự do khác có khả năng phản ứng rất mạnh và do đó nó tìm cách kết hợp với một e $^-$ để làm đầy lớp 8 e của mình. Để đạt được điều đó, gốc Cl \cdot cần phải va chạm với các nguyên tử hay các phân tử khác. Sự va chạm với gốc Cl \cdot khác có xác suất rất bé vì nồng độ của chúng ở một thời điểm bất kỳ rất ít. Sự va chạm giữa gốc tự do Cl \cdot với một phân tử clo chỉ dẫn tới sự thay đổi một gốc tự do này bằng một gốc tự do khác:

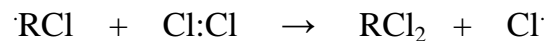
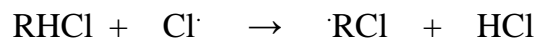


-Giai đoạn phát triển mạch:



Nguyên tử clo với một electron tự do hoạt động như một gốc tự do, tấn công vào liên kết C—H của ankan mới dẫn đến việc tạo gốc tự do mới (giai đoạn 2). Gốc R \cdot mới sinh ra cũng tương tự như gốc clo trước đây, tìm cách làm đầy lớp e $^-$ ngoài cùng bằng sự va chạm với các phân tử khác hoặc nguyên tử khác. Sự va chạm này chỉ có ý nghĩa với Cl $_2$ vì tạo thành anklorua và Cl \cdot . Gốc tự do mới sinh ra này lại tham gia vào phản ứng (2), tiếp theo là phản ứng (3). Quá trình lặp đi lặp lại nhiều lần tạo ra nhiều phân tử anklorua.

Nguyên tử clo có thể tấn công vào phân tử anklorua mới tạo thành, cho một gốc tự do khác là RCl rồi thành anklorua diclorua:



Phản ứng cứ thế tiếp diễn cho đến khi tạo thành sản phẩm thế hoàn toàn các nguyên tử hidro của ankan.

- Giai đoạn tắt mạch:

Tuy nhiên, các quá trình trên đây xảy ra không phải là vĩnh cửu vì sự va chạm của các gốc tự do với nhau, tuy rất ít nhưng vẫn có thể xảy ra và có thể dẫn đến sự mất đi của gốc tự do:



Trong phản ứng trên, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hình thành gốc R \cdot (xảy ra rất chậm). Gốc R \cdot là một tiểu phân trung gian được hình thành qua trạng thái chuyển tiếp: [R...H...X] * .

Trạng thái chuyển tiếp này có thể chuyển về chất ban đầu hay về phía sản phẩm. Giai đoạn này là thuận nghịch.

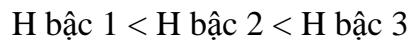
Giai đoạn tiếp theo, gốc R \cdot tương tác với X $_2$ qua trạng thái chuyển tiếp: [R...X...X] *

Sự chuyển từ R \cdot đến trạng thái chuyển tiếp là thu nhiệt nhưng từ trạng thái chuyển tiếp đến sản phẩm là toả nhiệt mạnh. Do đó, giai đoạn này là toả nhiệt.

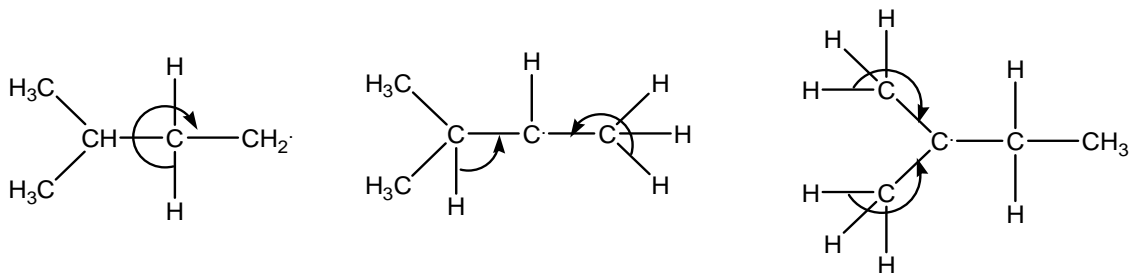
Giai đoạn tắt mạch cũng là giai đoạn toả nhiệt.

1.2.3. Ảnh hưởng của cấu tạo đến phản ứng thế S $_R$

Trong phản ứng với propan của clo, gốc n-propyl được tạo thành khi tách đi 1 hydro bậc 1, izo propyl được tạo thành khi tách đi một H bậc 2. Ta nhận thấy rằng trong phân tử propan có 6 H bậc 1 và 2 H bậc 2 nên xác suất va chạm của Cl \cdot với các loại hydro này là 6:2 (3:1) có nghĩa là n-propyl clorua: izo-propyl clorua là 3:1. Nhưng trong thực tế tỷ lệ này là 1:1 (45:55). Điều này có nghĩa là khả năng phản ứng của izopropan gấp 3 lần n-propan. Và chỉ được giải thích bằng năng lượng hoạt hoá E $_a$ dùng để tách H bậc 3 nhỏ hơn rất nhiều so với H bậc 1. Và người ta đã đi đến kết luận rằng khả năng tham gia phản ứng halogen hoá của các nguyên tử H được thay đổi theo dãy sau:



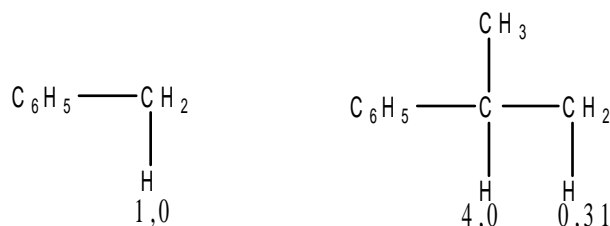
Khả năng tham gia phản ứng khác nhau của các loại H trong phản ứng halogen hoá được giải thích dựa vào trạng thái năng lượng và độ bền của các gốc tự do trung gian hình thành. Vì phản ứng theo cơ chế gốc nên từ izopentan hình thành các gốc tự do:



Phân tích so sánh về hiệu ứng siêu liên hợp giữa các electron δ của các liên kết C—H với electron tự do trong 3 gốc tự do trên và hiệu ứng +I của các nhóm thế, có thể đưa ra nhận xét: trạng thái năng lượng của gốc III là thấp nhất (có sự liên hợp của 8 electron δ với electron tự do) nên bền nhất và dễ hình thành nhất, sau đến gốc II (có sự liên hợp của 4 electron δ với electron tự do) và cuối cùng là gốc I (chỉ có sự liên hợp của 2 electron δ với electron tự do). Do đó ta có trật tự sắp xếp về độ bền và khả năng hình thành của các gốc tự do như sau: bậc 3 > bậc hai > bậc nhất > CH $_3$ \cdot

Sự phụ thuộc của khả năng phản ứng S $_R$ vào độ bền của gốc cacbo tự do trung gian biểu hiện rất rõ ở các đồng đẳng của benzen. Phản ứng halogen hoá toluen xảy ra

đề hơn metan rất nhiều. Trong etyl benzen, izôpropyl benzen và các anky benzen khác, nguyên tử hydro ở vị trí anpha thường có khả năng phản ứng cao nhất.



Đó là do ảnh hưởng liên hợp +C của gốc phenyl làm tăng độ bền của gốc tự do sinh ra bằng cách ngắt nguyên tử hydro anpha. Ảnh hưởng của nhóm thế trong vòng benzen phân tử toluen đến khả năng phản ứng clo hoá (thế S_R) tuân theo phương trình Hammett (tổ hợp với δ^- hoặc δ^+) với $\rho = -0,76$. Dấu (-) ở ρ chứng tỏ nhóm thế đẩy electron ở nhân thơm làm tăng khả năng phản ứng và nguyên tử halogen có tính chất electrophin sẽ tấn công vào vị trí giàu mật độ electron hơn.

Vì vậy, trong phản ứng halogen hoá các dẫn xuất halogen của ankan (các halogen có hiệu ứng -I) những nguyên tử hydro ở càng gần nhóm thế halogen thì khả năng phản ứng càng giảm.

Quy luật này có tính tổng quát và áp dụng được cho cả các axit cacboxylic và dẫn xuất của chúng.

1.2.4. Hoá học lập thể của phản ứng S_R

Trong phản ứng clo hoá butan, có sản phẩm thu được là sec-butyl clorua có nguyên tử C_2 bất đối:

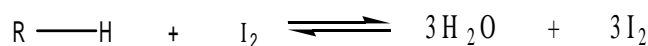
Tuy nhiên, thực nghiệm chứng minh rằng sec-butyl clorua là một hợp chất không quang hoạt. Bởi vì, ở giai đoạn 2, gốc Cl tách đi một nguyên tử H bậc 2 tạo Sec-butyl radical. Nguyên tử cacbon trong gốc tự do lúc này có lai hoá sp^2 . Giai đoạn tiếp theo là hình thành liên kết $C-Cl$, gốc Cl có thể tấn công từ hai phía của mặt phẳng chứa obitan lai hoá sp^2 . Xác suất tấn công vào hai phía của mặt phẳng như nhau nên tạo ra một lượng bằng nhau các sản phẩm quay trái và quay phải do đó góc quay của ánh sáng phân cực bị triệt tiêu nên hỗn hợp sản phẩm thu được không quang hoạt và ta gọi là biến thể Raxemic.

1.2.5. Ảnh hưởng của tác nhân

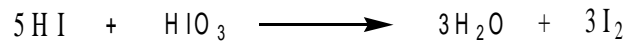
Phản ứng clo hoá nếu tiến hành quá mãnh liệt có thể xảy ra nổ. Để tránh điều đó, người ta thường cho dư ankan hoặc pha loãng clo bằng nitơ hoặc cho hỗn khí vào dung môi lỏng.

Phản ứng brom hoá ankan tiến hành tương tự clo hoá nhưng thực tế yếu hơn và ít được áp dụng hơn.

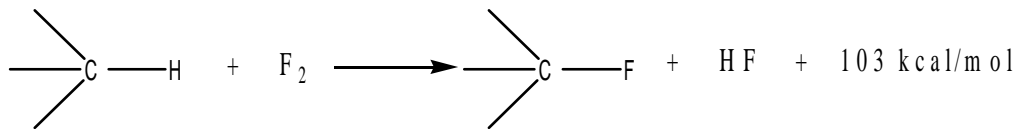
Phản ứng iot hoá ankan là quá trình thuận nghịch:



Trong điều kiện thường, phản ứng có khuynh hướng chuyển dịch về phía trái tái tạo ankan. Muốn cho phản ứng chuyển dịch về phía phải tạo ra dẫn xuất iot cần dùng các chất oxy hoá mạnh như axit iodic HIO_3 để tách HI ra khỏi hỗn hợp phản ứng:



Phản ứng flo hoá ankan bị hạn chế do phản ứng xảy ra mãnh liệt giải phóng HF và CF_4 và các sản phẩm phân huỷ khác và thường kết thúc bằng sự nổ. Nguyên nhân cơ bản của phản ứng thế flo mãnh liệt là do năng lượng tạo thành của HF và của liên kết C—F rất cao.



Nhiệt phân li liên kết C—C bằng 58,6 kcal/mol nên dễ làm phân huỷ các hiđrocacbon.

1.3. Xycloankan

Là loại hiđrocacbon vòng no. Về đặc điểm cấu tạo, nó giống ankan ở chỗ trong phân tử chỉ có liên kết đơn C—C và C—H và nó khác ở chỗ có cấu tạo mạch cacbon là vòng kín. Do có vòng kín trong phân tử nên nảy sinh nhiều đặc điểm mới đặc biệt là phương diện hoá lập thể.

Xycloankan bao gồm các loại chứa một vòng hay nhiều vòng. Loại một vòng no có công thức phân tử chung là C_nH_{2n} ($n \geq 3$). Loại nhiều vòng: có thể là vòng rời rạc hay vòng ngưng tụ. Các vòng gọi là ngưng tụ khi chúng có một hay nhiều cạnh chung. Các xycloankan có nhiều vòng ngưng tụ có tỷ lệ hiđro ít hơn so với loại một vòng nên có công thức phân tử khác C_nH_n .

1.3.1. Danh pháp

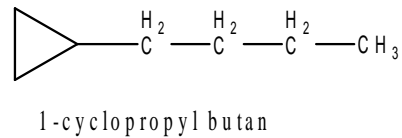
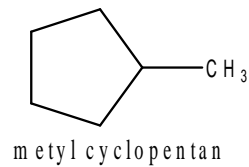
1) Xycloankan không mang nhóm thế

Các xycloankan không mang nhóm thế được gọi tên như ankan tương ứng (dựa trên số cacbon trong vòng) bằng cách thêm chữ xyclo vào trước tên ankan. Ví dụ: xycloheptan, xyclo octan.

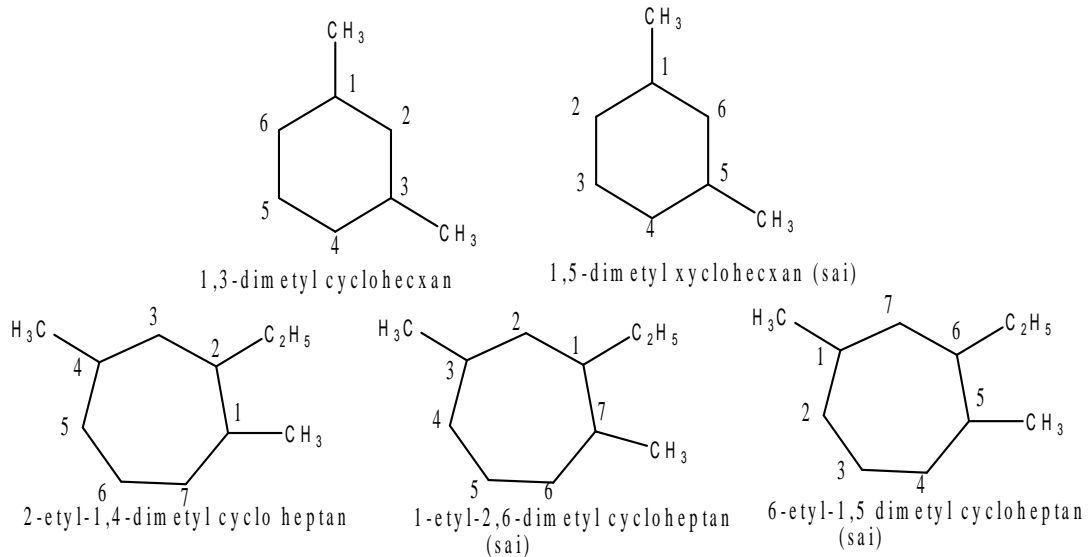
2) Xyclo ankan có mang nhóm thế

Có hai cách gọi tên xyclo ankan có mang nhóm thế.

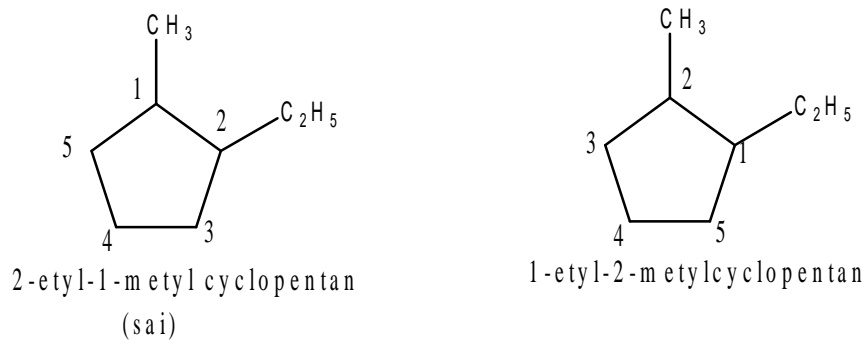
+ Cách 1: đếm số nguyên tử C trong vòng và trên nhóm thế ankyll lớn nhất. Nếu số nguyên tử C trong vòng tương đương hoặc lớn hơn số nguyên tử C trên nhóm thế thì coi hợp chất là xycloankan có nhóm thế ankyll còn ngược lại là ankan có mang nhóm thế là xycloankyl.



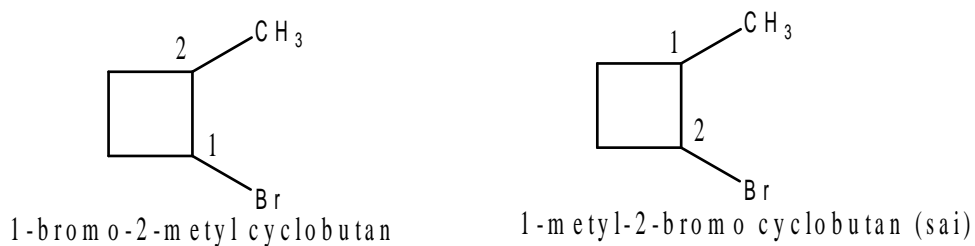
-Với xycloankan mang nhóm thế ankyl, C_1 được chọn là cacbon mang nhóm thế, các nhóm thế còn lại được đánh số theo nguyên tắc tổng các số thứ tự là nhỏ nhất.



-Khi có nhiều nhóm thế ankyl khác nhau có cùng cách đánh số thì sẽ ưu tiên theo mẫu thứ tự A, B, C.

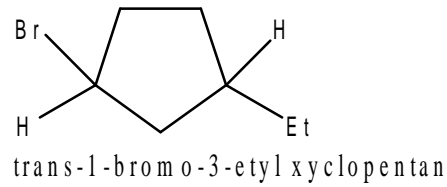
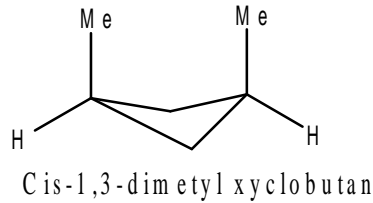


-Nếu có sự hiện diện của halogen, coi chúng như nhóm ankyl trong cách đánh số thứ tự.



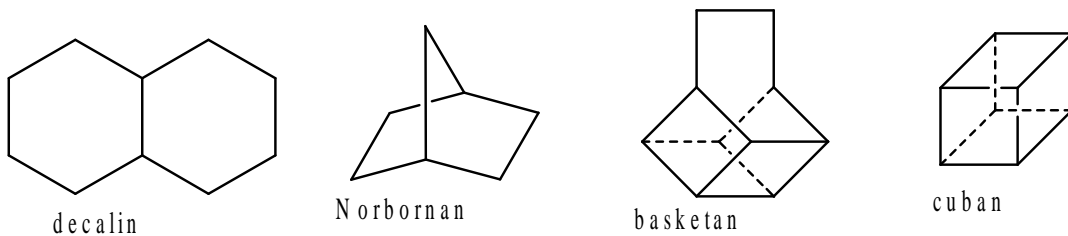
3) Danh pháp cis – trans trong xycloankan

Những xycloankan có từ hai nhóm thế trở lên, cấu hình tương đối của hai nhóm thế này đối với nhau được xác định bằng danh pháp cis – trans trước tên của xycloankan.



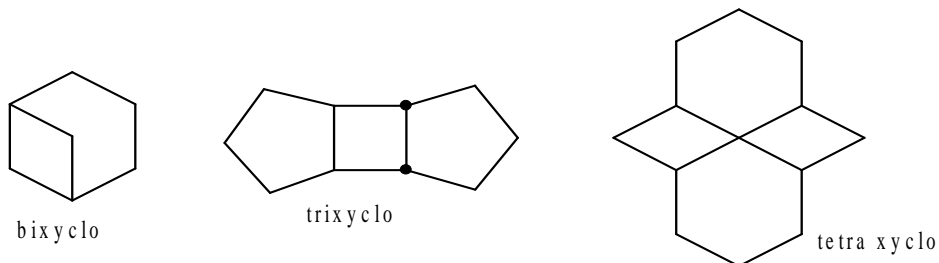
4) Danh pháp xycloankan nhiều vòng

Một số polixycloankan được gọi tên thông thường.



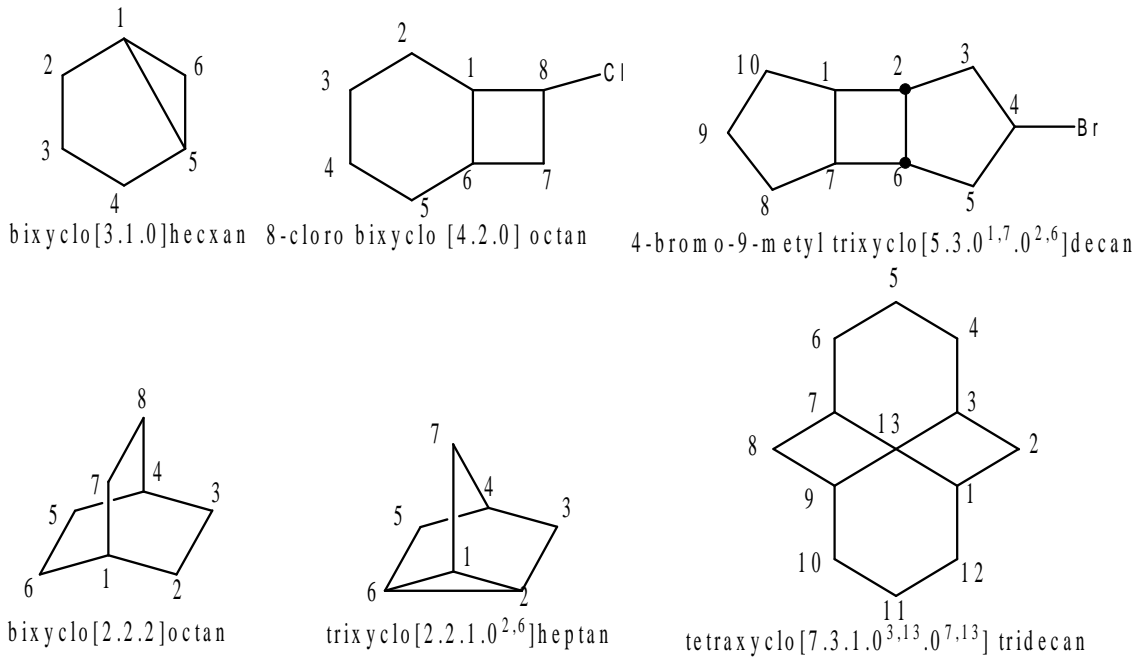
Gọi tên theo IUPAC:

-Xác định số vòng: số vòng được suy ra từ số nối đôi C—C phải cắt đứt để thu được hợp chất mạch hở. Lúc đó danh pháp sẽ bắt đầu bằng bixyclo, trixyclo, tetra...



- Xác định số vòng cacbon nằm giữa hai đầu cầu (điểm nối các vòng). Số nguyên tử cacbon này được viết giữa hai dấu ngoặc [] cách nhau bởi dấu chấm và được xếp theo thứ tự từ lớn đến nhỏ. Đôi khi, ở bên phải cầu, người ta thêm hai con số cách nhau bởi dấu phẩy phía bên trên của những con số này để xác định vị trí cacbon tại hai đầu của cầu này.

- Đánh số cacbon: các đầu cầu được đánh số thứ tự nhỏ nhất. Vòng lớn được đánh số ưu tiên. Số nguyên tử C có trong hợp chất được viết liền sau dấu ngoặc theo cách gọi tên hợp chất ankan. Các cacbon mang nhóm thế trên hệ thống vòng cũng được gọi tên hợp chất ankan. Các cacbon mang nhóm thế trên hệ thống vòng cũng được đánh số thứ tự theo quy tắc nhỏ nhất nhưng ưu tiên sau các nguyên tử C đầu cầu.

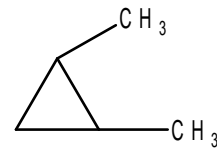
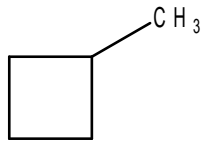
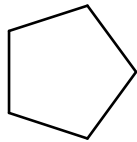


1.3.2. Đồng phân

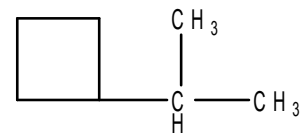
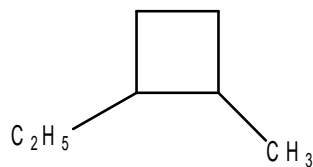
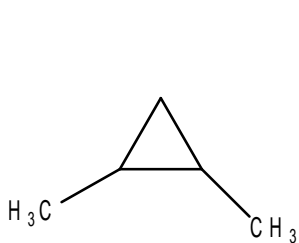
Một hợp chất vòng gồm các loại đồng phân sau đây:

1) Đồng phân do sự thay đổi số nguyên tử cacbon của vòng

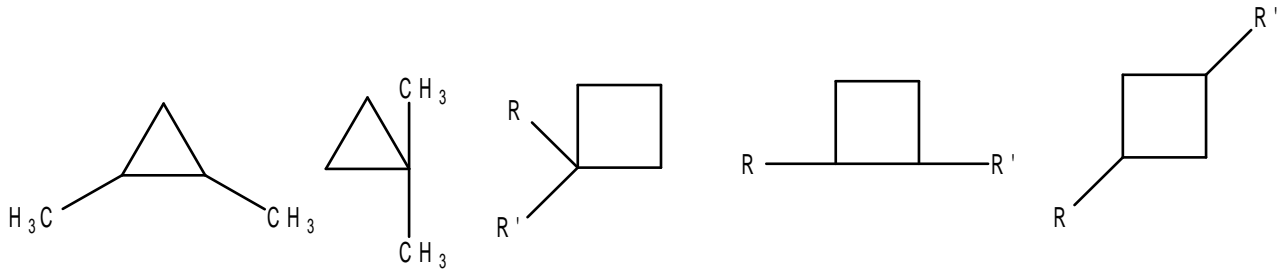
Ví dụ: C_5H_{10}



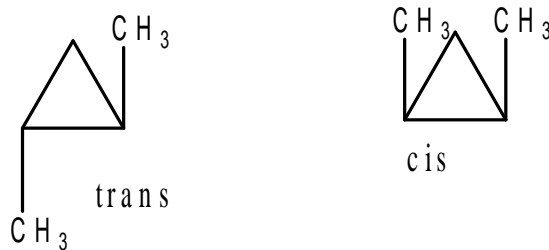
2) Đồng phân do sự thay đổi cấu tạo của mạch nhánh



3) Đồng phân do sự sắp xếp các nhóm thế khác nhau ở các vị trí khác nhau

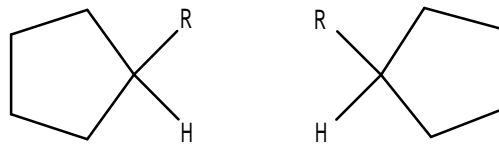


4) Đồng phân hình học



5) Đồng phân quang học

Xuất hiện khi trong phân tử có cacbon bất đối.



6) Đồng phân cấu dạng



1.3.3. Các phương pháp điều chế

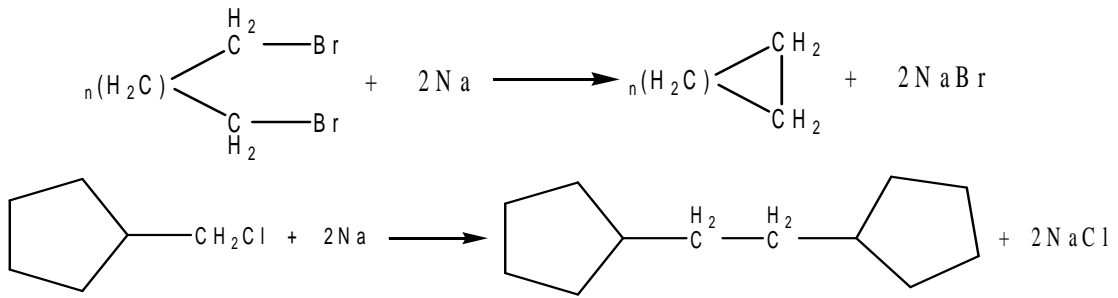
1) Phương pháp công nghiệp

Từ dầu mỏ, ta có thể thu nhận một số hợp chất vòng như: cyclohexan, metyl xyclo hecxan, metyl xyclo pentan... Các dẫn xuất của xyclo hecxan có thể điều chế bằng cách hydro hoá các dẫn xuất của các dẫn xuất benzen.

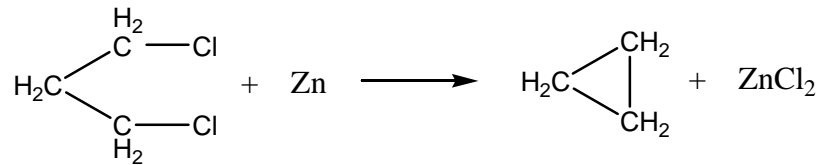
2) Các phương pháp tổng hợp

Muốn điều chế các xycloankan người ta thường xuất phát từ các hợp chất không vòng, bằng phản ứng khép vòng. Phản ứng thường tiến hành dễ dàng và cho hiệu suất cao khi tạo thành các vòng 5 và 6 cạnh. Việc tạo thành các vòng lớn hoặc nhỏ hơn thường tiến hành khó khăn và cho hiệu suất thấp.

a) Vòng hoá các dẫn xuất ankan

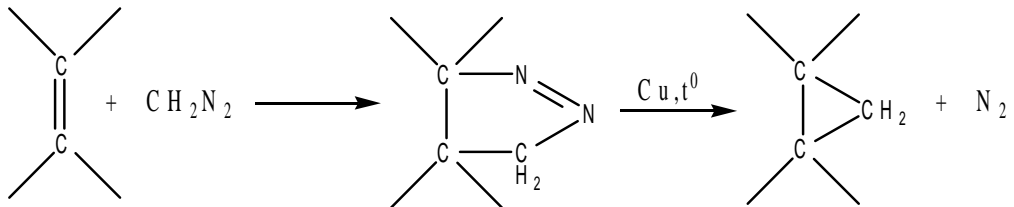


Phản ứng tiến hành theo cơ chế Vuyéc.
Có thể thay natri kim loại bằng bột kẽm.

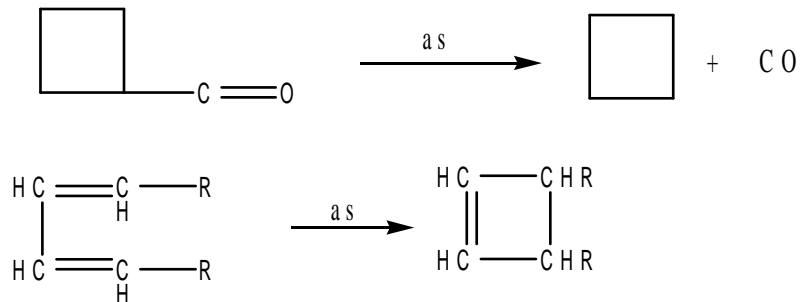


Dùng phản ứng tương tự để điều chế xyclobutan, xycloheptan nhưng với hiệu suất thấp.

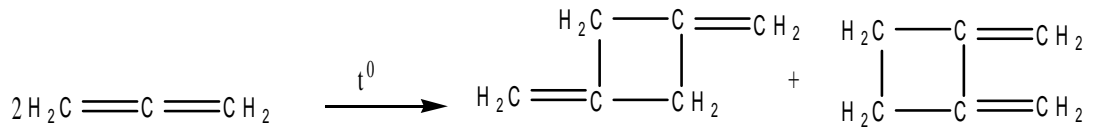
b) Cộng cacben vào anken



c) Phản ứng quang hoá

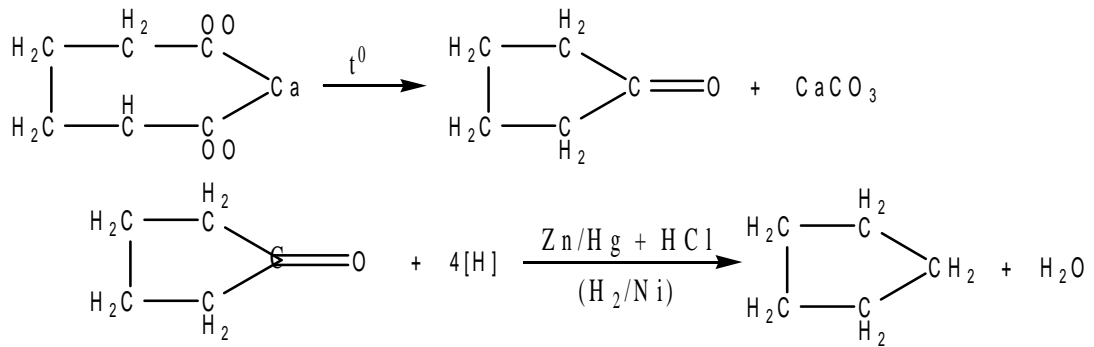


d) Đime hoá các hidrocarbon không no



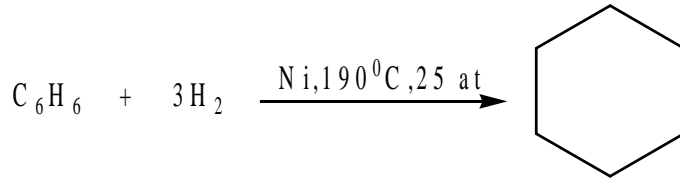
e) Nhiệt phân muối của axit dicarboxylic

Khi chưng cất khan muối canxi của axit adipic (mạch 6 cacbon) sẽ thu được một xeton vòng là xyclopentanon. Có thể chuyển hoá dễ dàng xeton này thành xycloankan tương ứng bằng nhiều phương pháp khác nhau. Đơn giản nhất là cách khử bằng hỗn hợp kẽm trong axit clohidric (phương pháp Clemmensen).



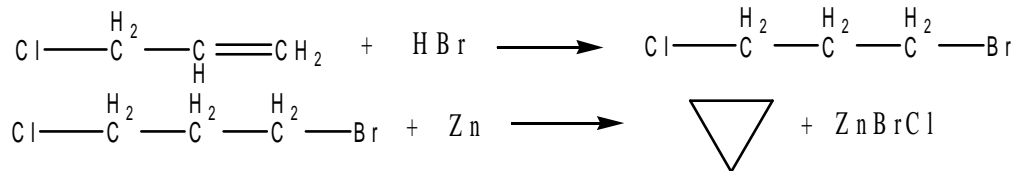
Có thể áp dụng phương pháp này để điều chế các vòng to hơn.

f) Khử các hợp chất thơm



g) Điều chế xyclopropan

Xyclopropan là chất khí, có khả năng gây mê, được dùng rộng rãi trong giải phẫu, không có hại cho cơ thể và không để lại hậu chứng. Được sản xuất bằng phản ứng Gustabson:



1.3.4. Tính chất vật lý

Sự thay đổi nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của xycloankan cũng tuân theo quy luật như ở ankan. Tuy nhiên, nhiệt độ sôi và nóng chảy của xycloankan cao hơn ankan tương ứng một ít vì ankan có tính uốn dẻo hơn làm cho sự tổ hợp mạng lưới tinh thể khó khăn hơn và tương tác giữa các phân tử cũng khó khăn hơn.

1.3.5. Tính chất hoá học

1) Tính chất chung

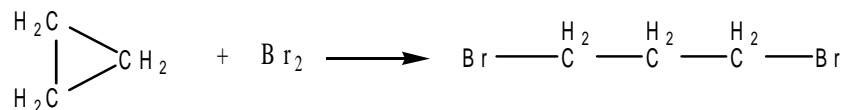
+ Các xyclo ankan có đặc tính no tương tự như các ankan. Chúng tham gia các phản ứng thế như halogen hoá, nitro hoá. Tuy nhiên, các xycloankan vòng nhỏ chủ yếu là xyclo propan và dẫn xuất lại có đặc tính không no, vòng dễ mở ra để tham gia các phản ứng cộng.

+ Tính chất hoá học của các xyclo ankan không biến thiên dần dần tuần tự như trong các dãy đồng đẳng khác. Chúng có một số tính chất đặc trưng phụ thuộc vào cấu tạo của vòng. Vì vậy, các xycloankan được chia thành 4 nhóm: nhóm vòng nhỏ (C_3, C_4), nhóm vòng thường (C_5, C_6, C_7), nhóm vòng trung bình ($C_8 \div C_{12}$) và nhóm vòng lớn ($>C_{12}$).

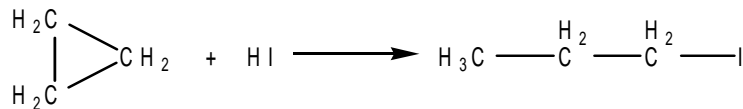
2) Tính chất riêng

a) Tính chất của các vòng nhỏ

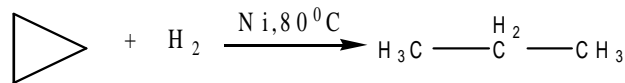
+ Xyclo propan tác dụng với brom ngoài ánh sáng mặt trời cho sản phẩm cộng không vòng:



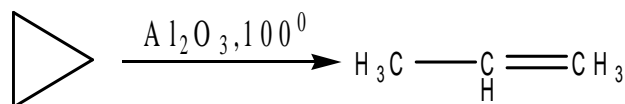
+ Tác dụng với axit iot hidric khi đun nóng cho n-propyl iodua:



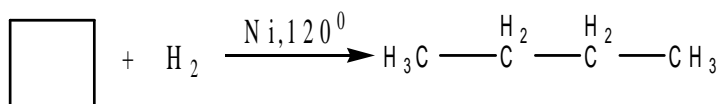
+ Tác dụng với H_2 có xúc tác là Ni ở 80°C tạo ra propan.



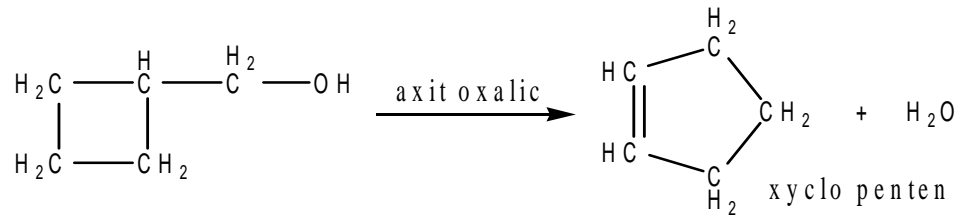
+ Cho xyclo propan đi qua Al_2O_3 ở 100°C nó sẽ đồng phân hoá tạo ra propilen:



+ Xyclo butan có khả năng phản ứng kém hơn so với xyclo propan. Nó không tham gia phản ứng mở vòng khi tác dụng với halogen, hidro halogenua. Vòng no mở ra khi hidro hoá có xúc tác ở 120°C :



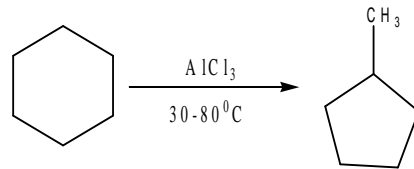
+ Các dẫn xuất của xyclobutan có khuynh hướng chuyển thành vòng 5 cạnh:



b) Tính bền vững của các vòng 5, 6 cạnh

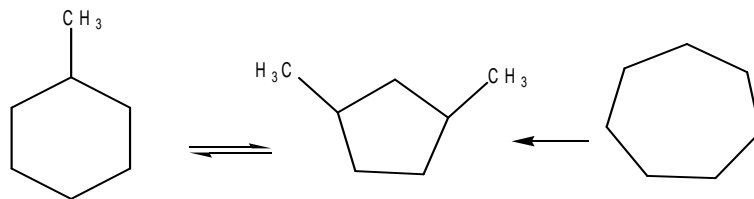
Nhôm clorua và bromua gây ra phản ứng đồng phân hoá xycloankan làm cho vòng có thể mở rộng ra hoặc thu hẹp lại.

Ví dụ: ở $30-80^{\circ}\text{C}$, với xúc tác là AlCl_3 , xyclohexan sẽ chuyển hoá thành methyl xyclo pentan.



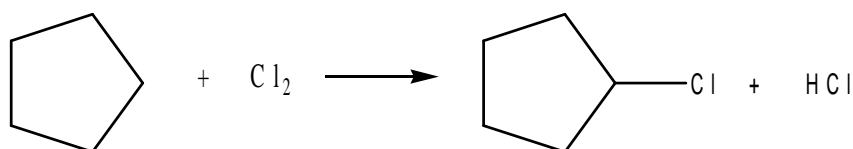
Phản ứng không tiến hành một chiều hoàn toàn về phía phải. Phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi thu được 75% xyclo hexan và 25% methyl xyclo hexan. Ngược lại, nếu đi từ methyl xyclopentan ta cũng thu được hỗn hợp tương tự như vậy. Vậy, khi có mặt nhôm halogenua, giữa hai hidrocarbon này thiết lập một trạng thái cân bằng. Các cân bằng hoá học không phụ thuộc vào chất xúc tác và cơ chế phản ứng mà chỉ phụ thuộc vào tính bền nhiệt động của cả hai thành phần. Hỗn hợp cân bằng thu được chứng tỏ rằng vòng 5 và 6 cạnh có tính bền gần như đồng nhất.

Kết luận này vẫn đúng với trường hợp cân bằng giữa methyl xyclo hexan và dimethyl xyclo pentan và xyclo heptan lại chuyển hoàn toàn thành hỗn hợp cân bằng.



Tương tự như trên, xyclooctan chuyển hoàn toàn thành dimethyl hexan còn etyl xyclo butan thì chuyển thành hỗn hợp cân bằng xyclo hexan và methyl xyclo pentan. Từ đó, ta kết luận rằng các vòng 5 và 6 cạnh là bền vững nhất trong tất cả các vòng. Các vòng 5 à 6 cạnh cũng dễ được tạo thành hơn nhiều so với các vòng nhỏ và to. Vì vậy, trong thiên nhiên thường gặp nhiều dẫn xuất của xyclohexan và xyclopentan, còn rất ít gặp các dẫn xuất của các xycloankan khác.

Khi tác dụng với halogenua, các xyclo ankan loại vòng 5, 6 cạnh cũng như các vòng lớn hơn không bị vỡ vòng mà chỉ tham gia phản ứng thế.



Các xyclopentan, xyclohexan cũng như các vòng to hơn không chịu tác dụng của các hidro halogenua, vòng của chúng vẫn được bảo toàn. Khi có nhóm cacboxyl đính vào vòng thì vòng trở nên bền vững hơn.

Vòng 5, 6 cạnh cũng không cộng được với hidro khi có xúc tác platin hoặc niken như các vòng nhỏ. Xyclo heptan và xyclo octan khi tác dụng với hidro có xúc tác cũng không bị vỡ vòng nhưng chỉ bị đồng phân hoá thành metyl xyclo hecxa và đimetyl xyclo hecxa. Cũng tương tự từ xyclooctan sẽ thu được metylxycloheptan và dimethylxyclohexan.

1.3.6. Các thuyết giải thích về cấu tạo các hợp chất vòng

1) Thuyết A.Baye

Để giải thích tính bền của các xycloankan trên đây, năm 1885 giáo sư Baye Adong đã đưa ra một thuyết thường gọi là thuyết sức căng để giải thích tính bền vững tương đối của các vòng xycloankan.

Ta biết rằng, góc lập bởi lai hoá ở trung tâm hình tứ diện của nguyên tử cacbon no (lai hoá sp^3) bằng $109^{\circ}28'$. Baye đã cho rằng, tất cả các nguyên tử của vòng đều nằm trong một mặt phẳng, do đó các góc hoá trị của nguyên tử cacbon bị lệch đi khỏi hướng bình thường, và góc trong xyclo propan là 60° , xyclo butan là 90° , xyclo pentan là 108° , xyclo hecxa là 120° . Vì vậy, ở trong các xyclo butan, góc tứ diện của nguyên tử cacbon bị xâm phạm gây ra một sức căng gọi là sức căng Baye. Theo Baye, độ lệch của góc hoá trị càng lớn, sức căng này càng to thì vòng càng kém bền. Trên cơ sở đó, Baye giải thích những đặc điểm khác nhau trong tính chất của các xycloankan có độ lớn của vòng khác nhau.

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - \varphi}{2} \quad \varphi \text{ là góc đa diện đều của vòng.}$$

Giá trị sức căng Baye được tính cho các xycloankan có n nguyên tử C như sau:

n	3	4	5	6	7	8	9
	$24^{\circ}44'$	$9^{\circ}44'$	$0^{\circ}44'$	$-5^{\circ}16'$	$-9^{\circ}33'$	$-12^{\circ}46'$	$-36^{\circ}16'$

Như vậy, theo Baye, vòng có sức căng lớn nhất là xyclopropan rồi đến xyclobutan và các vòng lớn. Vòng có sức căng nhỏ nhất là xyclo pentan. Thực nghiệm cho thấy rằng, đối với các vòng như xyclo propan, xyclo pentan, xyclo butan sức căng của vòng (Baye) phù hợp với các tính chất của vòng. Nhưng đối với xyclo hecxa và các vòng lớn hơn, sức căng Baye không còn ý nghĩa. Xyclo hecxa có vòng lớn hơn xyclo pentan nhưng nó lại rất bền, bền hơn xyclo pentan. Điều này chỉ có thể giải thích rằng trong khi đưa ra thuyết của mình, Baye đã phạm sai lầm là coi tất cả các cấu tử cấu tạo nên vòng đều nằm trong một mặt phẳng.

2) **Quan niệm hiện đại về cấu tạo của hợp chất vòng**

Theo quan niệm này, độ bền của hợp chất vòng phụ thuộc vào sức căng Baye (sức căng góc liên kết), sức căng Fitze (lực tác dụng tương hỗ của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử kề nhau của vòng), lực Vandervaals của các nhóm không kề nhau. Các nguyên tử cacbon trong ankan có lai hoá sp^3 , do đó, để hình thành liên kết chúng hướng các orbital này lại với nhau và để có sự xen phủ cực đại, các góc liên kết phải là $109^{\circ}28'$.

Trong phân tử xyclopropan, góc liên kết không thể là $109^{\circ}28'$ mà chỉ có thể là 60° , do đó nguyên tử cacbon không thể hướng các orbital lai hoá sp^3 thẳng hàng lại với nhau nên sự xen phủ sẽ ít hơn, liên kết kém bền hơn.

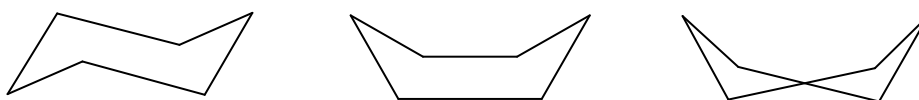
Trong trường hợp phân tử xyclobutan, để giảm bớt sức căng, một nguyên tử cacbon của vòng đã nằm ngoài mặt phẳng của 3 nguyên tử cacbon còn lại nên đã tạo ra khả năng xen phủ cao hơn và vòng bền hơn.



Để tránh các sức căng, xyclopentan có các cấu dạng thuận lợi nhất là dạng nửa ghế và dạng phong bì.



Xyclohexan có các cấu dạng: ghế, xoắn, thuyền.



Nếu phân tử xyclohexan tồn tại dưới dạng ghế thì trong đó có hai loại hydro liên kết khác nhau: 6 liên kết thẳng góc với mặt phẳng ghế là liên kết axial (a) còn 6 liên kết nằm trong mặt phẳng ghế là liên kết equatorial (e)

1.3.7. Xycloankan tiêu biểu: xyclohexan

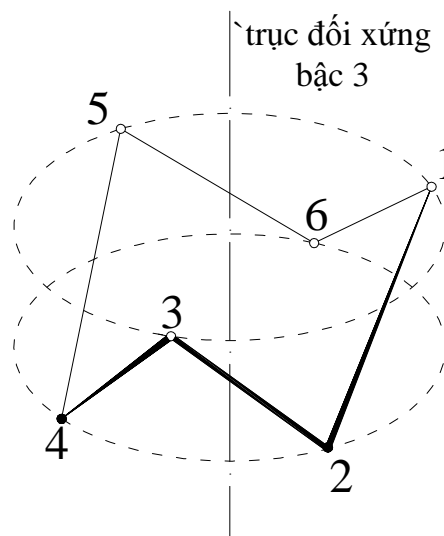
Vòng xyclohexan có thể có hai dạng đồng phân, trong đó tất cả các nguyên tử cacbon đều có góc hoá trị bình thường bằng $109^{\circ}28'$, đó là dạng ghế và dạng thuyền.

Các cấu dạng đó có năng lượng khác nhau: trong dạng ghế, tất cả các nhóm CH_2 liền nhau có cấu dạng kìm hãm, trong khi đó dạng thuyền chứa 4 cấu dạng kìm hãm và hai cấu dạng che khuất. Do đó, dạng ghế bền vững hơn dạng thuyền. Năng lượng dạng thuyền lớn hơn dạng ghế khoảng 5kcal/mol. Tuy vậy, không thể tách được hai đồng

phân này ra khỏi nhau vì chúng chuyển hoá lẫn nhau dễ dàng và tồn tại ở trạng thái cân bằng.

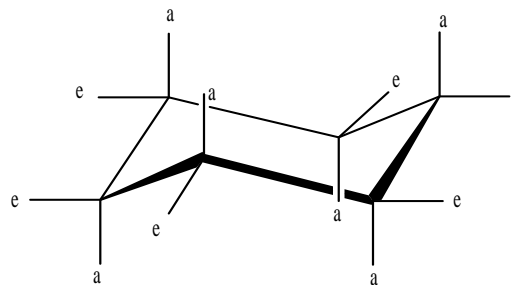
Các phương pháp nghiên cứu quang phổ cho thấy kết quả là các phân tử xyclohexan trong điều kiện thường hầu hết đều ở dạng ghế. Dạng thuyền chỉ xuất hiện một lượng nhỏ ở nhiệt độ cao.

Khi khảo sát các mô hình phân tử xyclohexan dạng ghế, ta thấy các nguyên tử cacbon trong vòng nằm trên hai mặt phẳng song song: các nguyên tử 1, 3, 5 ở mặt phẳng trên, các nguyên tử 2, 4, 6 ở mặt phẳng dưới, khoảng cách giữa hai mặt phẳng là $0,5 \text{ \AA}$.



hai mặt phẳng song song trong phân tử xyclohexan

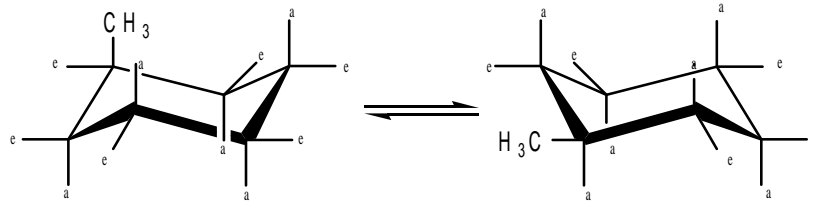
Xyclohexan dạng ghế có 12 liên kết C—H có thể chia thành hai loại khác nhau: sáu liên kết C—H định hướng song song với hai mặt phẳng nói trên gọi là các liên kết ngang (equatorial) kí hiệu là liên kết e, sáu liên kết C—H còn lại định hướng song song với trục của vòng, ba hướng lên trên, ba hướng xuống dưới gọi là liên kết trục (axial) kí hiệu là liên kết a.



Các liên kết trục (a) và liên kết ngang (electron) trong xyclohexan

Các dẫn xuất một nhóm thế của xyclohexan như methylxyclohexan có thể tồn tại dưới dạng hai đồng phân có nhóm methyl hoặc ở liên kết trục hoặc ở liên kết ngang. Hai dạng này dễ chuyển hoá lẫn nhau mà không cần bẻ gãy liên kết nào, chỉ cần thay đổi dạng liên kết C—C của vòng. Sự chuyển hoá này đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá rất nhỏ. Vì vậy, các đồng phân này không thể tách ra khỏi nhau được. Tuy nhiên, dạng

liên kết ngang về mặt năng lượng thuận lợi hơn và bền vững hơn so liên kết trực vào khoảng 2kcal/mol cho nên nhóm metyl thường tồn tại ở dạng liên kết ngang e.



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài 1. Nêu đặc tính hóa học của ankan (minh họa bằng các phản ứng) và nguyên nhân dẫn tới đặc tính đó, giải thích?

Bài 2. So sánh tính chất hóa học của ankan và xicloankan. Giải thích vì sao có sự giống nhau và khác nhau giữa chúng?

Bài 3. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các ankan biến đổi theo cấu trúc phân tử của chúng như thế nào, cho ví dụ minh họa?

Bài 4. Vì sao nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của xicloankan đều cao hơn hẳn so với n-henxan?

Bài 4. Ion kiểu metoni và carbocation giống và khác nhau như thế nào (cấu trúc và chuyển hóa)?

Bài 6. Những yếu tố nào (sức căng nào) ảnh hưởng đến độ bền xiclan? Cho ví dụ?

Trong dãy xiclan $(CH_2)_n$ $n = 3 \div 13$, vì sao khi $n = 6$ thì entapi hình thành đối với một nhóm CH_2 là nhỏ nhất?

Bài 7. Tầm quan trọng của ankan và xiclo ankan trong thế giới ngày nay?

Bài 8. a) Viết công thức cấu tạo, gọi tên theo danh pháp thường và danh pháp IUPAC các hidrocarbon đồng phân có cùng công thức C_4H_{10} và các gốc ankyl có cùng công thức C_4H_9 —.

b) Viết các phương trình phản ứng tổng hợp ra n-butan từ:

- Than đá và đá vôi

- 2 – butin

- 2 – Iotbutan

- Axit valeric $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$

- Axit propionic $CH_3—CH_2—COOH$

c) Cho biết tại sao phản ứng hóa học đặc trưng của ankan là phản ứng thế theo cơ chế gốc. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho clo tác dụng với n-butan có chiếu sáng.

Bài 9. a) Viết công thức cấu tạo của tất cả các hidrocarbon có cùng thành phần nguyên tố C_5H_{12} và gọi tên chúng theo danh pháp thường và IUPAC. Cho biết bậc của từng nguyên tử cacbon tương ứng.

b) Từ metan và các hợp chất vô cơ cần thiết hãy tìm các phương pháp điều chế ra izopentan.

Bài 10. a) Từ rượu metylic và các chất vô cơ cần thiết hãy điều chế ra 2-metylpropan và 2,2,4-trimetylpropan.

b) Trộn 2-metylpropan với clo theo tỷ lệ 1:1 về thể tích và tiến hành phản ứng khi đun nóng. Các sản phẩm của phản ứng là 2-clo-2-metylpropan và 1-clo-2-metylpropan được tạo ra theo tỷ lệ phân tử gam là 1:2. Cho biết nguyên tử hidro ở cacbon bậc nhất hay bậc ba dễ phản ứng hơn.

Viết công thức cấu tạo của các dẫn xuất monoclo sinh ra khi clo hóa 2,2,4-trimetylpropan.

Bài 11. a) Viết công thức và gọi tên các đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể của những hợp chất có cùng thành phần $C_5H_8(CH_3)_2$.

b) Khi hidro hóa một trong các đồng phân trên là 1,2-dimetylxiclopentan nhờ xúc tác niken và nhiệt độ 300°C đã thu được heptan, 1,2-diethylpentan và 3-metylhexan.

Viết các phương trình phản ứng và chỉ vị trí liên kết cacbon-cacbon trong vòng bị đứt.

Bài 12. a) Bằng các phản ứng hóa học hãy phân biệt các hợp chất trong từng cặp chất sau:

- Xiclopropan và propan
- 1,2-dimetylxiclopropan và xiclopentan
- Xiclopentan và 1-peten

b) Hai hợp chất hữu cơ A và B đều làm mất màu dung dịch brom trong tetraclohua cacbon. Chất A cho sản phẩm là 1,3-dibrombutan. Chất B cho sản phẩm là 1,2-dibrom-2-metylpropan. Xác định cấu tạo của A và B.

CHƯƠNG 2. HIDROCARBON KHÔNG NO

2.1. Anken, cơ chế phản ứng tách: E₁, E₂, E_i, E_{1cb}, hướng tách, quan hệ giữa phản ứng tách và thế; phản ứng cộng A_E, khả năng và hướng cộng

2.1.1. Dãy đồng đẳng của etilen

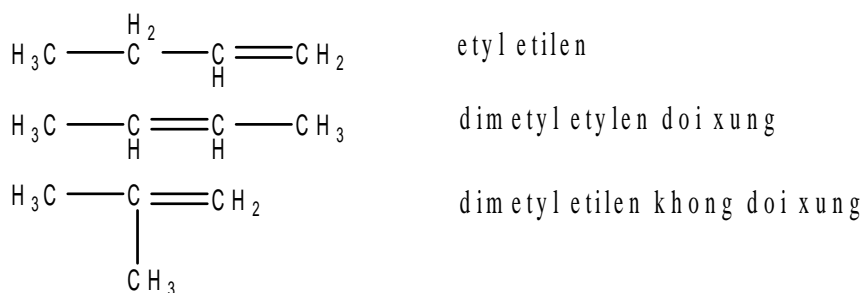
Anken là loại hidrocarbon chưa no mạch hở có chứa một liên kết đôi C=C trong phân tử. So với thành phần các phân tử ankan có cùng số nguyên tử cacbon tương ứng, anken luôn có ít hơn hai nguyên tử hydro. Công thức phân tử chung của anken là C_nH_{2n} với n ≥ 2. Khi n = 2, ta có dẫn xuất đầu tiên của dãy đồng đẳng gọi là etilen C₂H₄; khi n = 3 ta có propilen C₃H₆; n = 4 ta có butilen C₄H₈... Tất cả hợp thành dãy đồng đẳng của etilen.

Anken còn được gọi là hidrocarbon chưa no loại etilen hoặc là olefin.

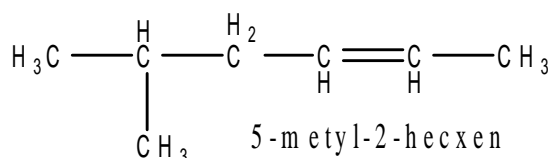
2.1.2. Cách gọi tên

- Tên gọi thông thường hay tên lịch sử của các anken xuất phát từ tên gọi của hidrocarbon no tương ứng nhưng thay đổi đuôi an thành ilen: etan – etilen, propan – propilen, butan – butilen, pentan – pentilen hoặc amilen.

- Cách gọi tên hợp lý: coi tất cả các alken như dẫn xuất của etilen, bằng cách thay thế các nguyên tử hydro của etilen bởi các gốc hidrocarbon khác. Ví dụ: cách gọi tên hợp lý của một số đồng phân của butilen.

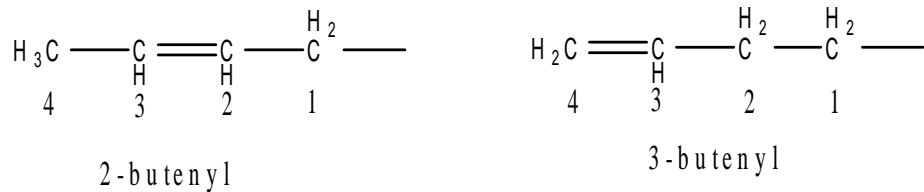


- Cách gọi tên theo IUPAC. Các anken có tên quốc tế của các alkan tương ứng nhưng đổi đuôi an thành en. Vị trí của liên kết đôi được ký hiệu bằng một chữ số. Việc đánh số mạch cacbon theo trật tự từ đầu mạch gần nối đôi. Các chỉ số viết trước tên nhánh và tên mạch chính. Ví dụ:

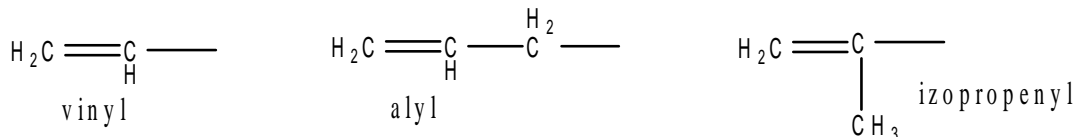


Các gốc hidrocarbon chứa liên kết đôi có đuôi enyl, việc đánh số mạch cacbon trong gốc bắt đầu từ nguyên tử cacbon có hoá trị tự do.

Ví dụ:



Một số gốc ankenyl có tên gọi thông thường được sử dụng phổ biến hơn. Đó là các gốc vinyl, alyl, izôpropenyl.



2.1.3. Đồng phân

1) Đồng phân cấu tạo

Ngoài đồng phân về mạch cacbon như đối với ankan, các anken còn có các đồng phân về vị trí của liên kết đôi, do đó số đồng phân cấu tạo của anken nhiều hơn của ankan có cùng số nguyên tử cacbon.

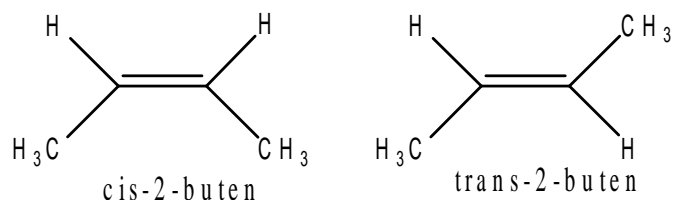
Ví dụ: buten C_4H_8 có 3 đồng phân trong khi đó butan C_4H_{10} chỉ có 2 đồng phân, penten C_5H_{10} có 5 đồng phân trong khi pentan C_5H_{12} chỉ có 3 đồng phân, hecxen C_6H_{12} có 12 đồng phân trong khi hecxaan C_6H_{14} có 5 đồng phân.

Số nguyên tử cacbon trong phân tử càng tăng thì sự chênh lệch về số đồng phân cấu tạo giữa anken và ankan tương ứng càng nhiều.

2) Đồng phân hình học hay đồng phân cis – trans

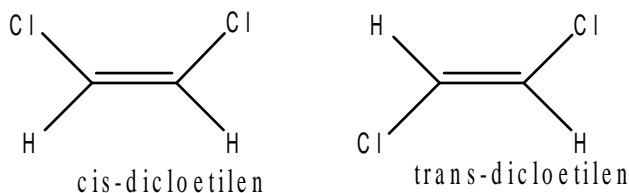
Sự có mặt của liên kết đôi trong anken làm xuất hiện một loại đồng phân lập thể, đó là đồng phân hình học hay đồng phân cis – trans. Đặc điểm của đồng phân này là hai nhóm thế đính ở hai cacbon mang nối đôi ở về cùng một phía hoặc khác phía với nối đôi, thực chất là ở cùng phía hoặc khác phía đối với mặt phẳng π của liên kết đôi. Khi hai nhóm thế ở cùng phía ta có đồng phân cis, khi hai nhóm thế ở khác phía cho dạng đồng phân trans.

Ví dụ: 2-buten cho hai dạng đồng phân cis – trans như sau:



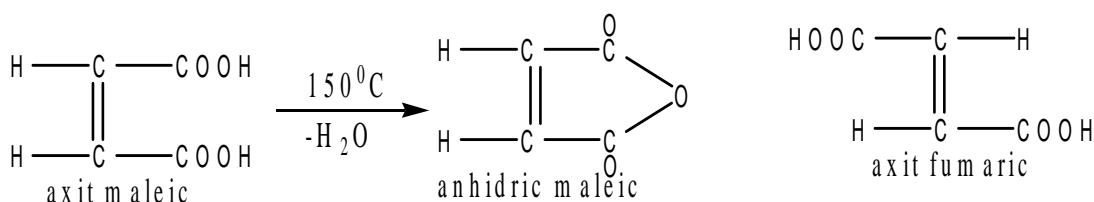
Nguyên nhân tồn tại hiện tượng đồng phân cis-trans là do các nhóm thế không thể quay tự do xung quanh liên kết đôi như liên kết đơn, vì khi quay như thế, liên kết đôi sẽ bị phá vỡ.

Các đồng phân cis – trans có tính chất vật lí và hoá học khác nhau như các đồng phân thông thường. Ta có thể thấy rõ sự khác nhau về tính chất vật lí giữa các đồng phân cis – trans trong trường hợp của đicloêtilen.



Nhiệt độ sôi $^{\circ}\text{C}$	60,2	48,3
Nhiệt độ nóng chảy $^{\circ}\text{C}$	-80,5	-50
d_4^{15}	1,289	1,265
Momen lưỡng cực	1,89	0

Về tính chất hóa học, ta thấy sự khác nhau rõ rệt giữa axit maleic (cis) và axit fumaric (trans). Khi đun nóng chỉ có axit maleic mới chuyển thành dạng anhidric:



Nói chung là dạng trans bền hơn dạng cis do ở trạng thái năng lượng thấp hơn.

2.1.4. Tính chất vật lí

Ba chất đầu tiên trong dãy đồng đẳng ở nhiệt độ thường là các chất khí, các anken trung bình là những chất lỏng, các anken cao hơn là các chất rắn. Nhiệt độ sôi của các anken gần với nhiệt độ sôi của các ankan có cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử. Tỷ khối của các anken hơi cao hơn so với tỷ khối của các ankan tương ứng.

Tính chất vật lí có ý nghĩa quan trọng của anken là độ khúc xạ phân tử MR. MR có tính chất cộng tính, nghĩa là độ khúc xạ của phân tử bằng tổng số độ khúc xạ các nguyên tử có trong phân tử ấy. Cho nên MR của các ankan bằng tổng số độ khúc xạ của các nguyên tử C và H có trong thành phần phân tử. Tuy nhiên, trong trường hợp các anken, MR được xác định bằng thực nghiệm (theo công thức Lorentz-Lorenz) lớn hơn trị số tính lý thuyết khi chỉ dựa vào độ khúc xạ nguyên tử. Do đó, đối với các anken có một đại lượng bổ sung gọi là số gia kí hiệu là F thể hiện đặc điểm cấu tạo của anken là sự có mặt của liên kết đôi trong phân tử. Trung bình, số gia F đối với một liên kết đôi bằng 1,7 – 1,9.

Như vậy, bằng cách so sánh độ khúc xạ phân tử MR thực nghiệm với độ khúc xạ phân tử MR tính theo lý thuyết có thể khẳng định sự có mặt hay không của liên kết đôi trong phân tử.

Phổ hồng ngoại của các anken cho vạch hấp thụ gần 1650 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$. Tuy nhiên, cường độ và vị trí của vạch này còn phụ thuộc vào cấu tạo phân tử của anken, nó thay đổi với độ phân nhánh ở liên kết đôi và với sự có mặt của liên kết chưa no thứ hai liên hợp với liên kết đôi thứ nhất.

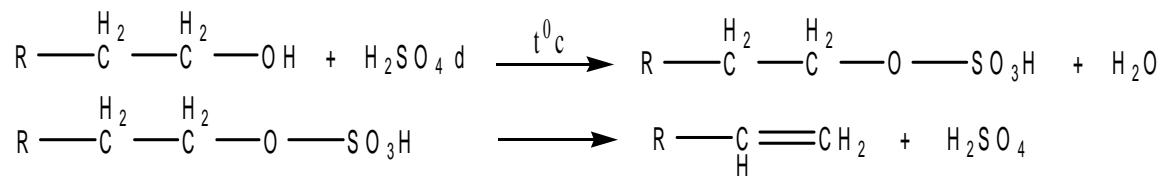
2.1.5. Các phương pháp điều chế

1) Tách nước ra khỏi ancol

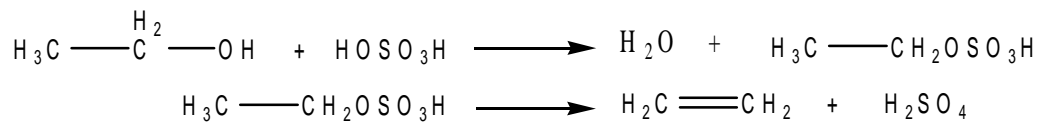
Khi tách H_2O ra khỏi ancol no, sẽ thu được anken. Có thể tiến hành việc tách H_2O bằng hai phương pháp:

a) Trong pha lỏng

Đun nóng ancol với axit mạnh như axit sunfuric hoặc axit photphoric hoặc với kali sunfat axit. Axit sẽ tương tác với ancol trước hết tạo ra este (este vô cơ), sau đó bị phân huỷ sẽ cho anken. Sơ đồ chung như sau:



Ví dụ: đun nóng ancol etylic với H_2SO_4 đặc ở nhiệt độ trên 170^0C sẽ thu được etylen.

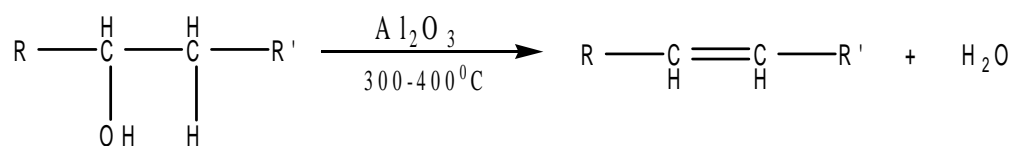


Phản ứng này dùng để điều chế các anken có số cacbon thấp trong công nghiệp. Đặc biệt là các ancol bậc 1 và bậc 2, phản ứng loại nước bằng H_2SO_4 cho hiệu suất rất cao.

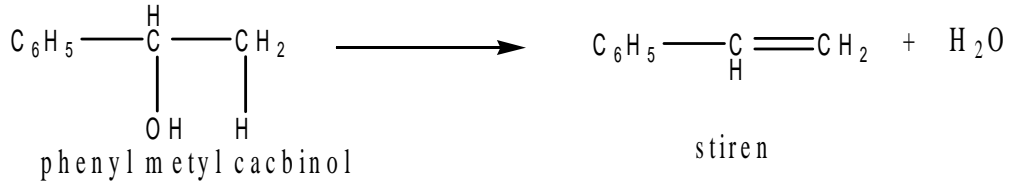
Đối với các ancol bậc cao, thường có sản phẩm phụ kèm theo cho các anken đồng phân do sự tách nước theo các hướng khác nhau và cũng có thể do sự di chuyển nối đôi trong olefin dưới tác dụng của H_2SO_4 .

b) Trong pha hơi

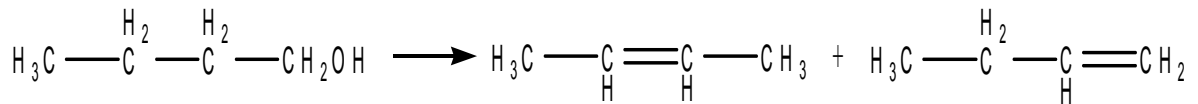
Cho hơi ancol đi qua xúc tác rắn như nhôm oxyt, nhôm silicat ở nhiệt độ $300 \div 400^0\text{C}$, sẽ tách một phân tử H_2O ra khỏi phân tử ancol và ta thu được anken. Hiệu suất phản ứng đạt tới gần hiệu suất lý thuyết. Phản ứng này có thể tiến hành liên tục và có thể sử dụng trong công nghiệp. Sơ đồ chung như sau:



Phân tử nước được tách ra dễ dàng nhất từ các ancol bậc 3 rồi đến các ancol bậc 2, các ancol bậc 1 bền vững hơn cả, khó tách H₂O nhất. Phân tử H₂O được tách ra đặc biệt dễ dàng từ các ancol bậc 2 và bậc 3 có chứa nhóm phenyl ở bên cạnh cacbon mang nhóm OH. Ví dụ:

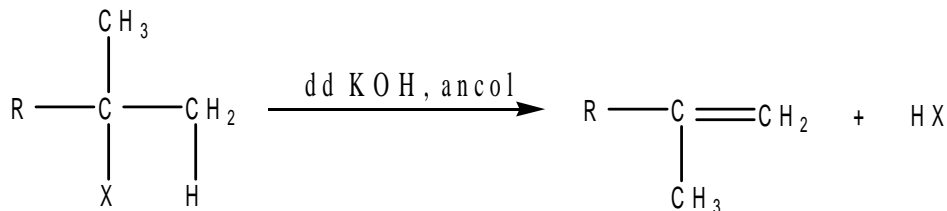


Khi tách nước bằng các phương pháp trên, có thể xảy ra sự di chuyển liên kết đôi, liên kết đôi có thể ở vị trí khác với vị trí dự kiến từ công thức của ancol ban đầu. Ví dụ, khi tách H₂O từ ancol n-butylic có mặt H₂SO₄ (hoặc ZnCl₂) sẽ thu được một hỗn hợp chứa lượng 2-buten nhiều hơn hẳn 1-buten:



2) Tách hydro halogenua từ các dẫn xuất monohalogen no

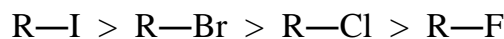
Các dẫn xuất monohalogen no, đặc biệt là dẫn xuất bậc 3, khi tương tác với các dung dịch bazơ mạnh như KOH, NaOH trong ancol và đun nóng, sẽ bị tách một phân tử hydro halogenua cho anken tương ứng.



Các dẫn xuất halogen bậc 2 bị tách HX khó hơn dẫn xuất bậc 3.

Ngoài tác nhân là dung dịch KOH trong ancol, có thể tách HX ra khỏi dẫn xuất halogen bằng cách cho hơi dẫn xuất halogen đi qua đất sét nung đỏ hoặc canxi oxit, bari oxit nung đỏ.

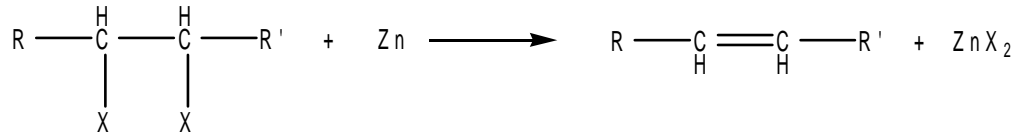
So sánh khả năng tách HX của các dẫn xuất clo, brom, iôt, flo ta có trật tự sau:



Ta nhận thấy rằng dẫn xuất iôt dễ bị tách HX hơn cả rồi đến dẫn xuất brom, dẫn xuất clo và khó nhất là dẫn xuất flo. Nguyên nhân là do năng lượng liên kết của các liên kết C—X khác nhau. Năng lượng liên kết của C—I là 51 kcal/mol, của C—Br là 68, của C—Cl là 81 và của C—F là 116 kcal/mol.

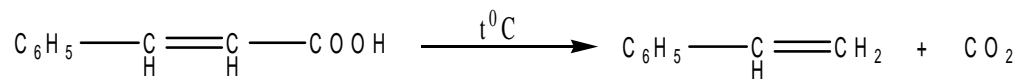
3) Di từ dẫn xuất đihalogen

Tương tác giữa các dẫn xuất đihalogen có hai halogen dính vào hai cacbon liền nhau với bột kẽm trong dung dịch axit axetic, sẽ tách hai hal tạo ra anken. Phản ứng này thường dùng để tách các anken ra khỏi các hidrocarbon khác. Sơ đồ chung của quá trình như sau:



4) Đêcacboxy hoá axit chưa no

Khi đun nóng các axit chưa no, nhóm cacboxyl bị tách dễ hơn các axit no, tạo ra anken. Ví dụ từ axit xinnamic tạo ra stiren:



5) Đêhiđro hoá ankan

Trong công nghiệp các anken thường điều chế bằng cách đêhiđro hoá các ankan dưới tác dụng xúc tác của crôm trioxit ở 450°C. Bằng phương pháp này, có thể điều chế được các buten đi từ n-butan và izobutilen từ izobutan.

Các anken cũng được tạo thành khi nhiệt phân các ankan và các hidrocarbon khác trong phản ứng cracking.

2.1.6. Tính chất hoá học

1) Bản chất, đặc điểm của liên kết đôi C=C

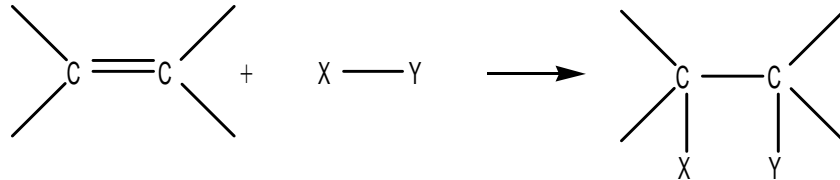
Liên kết đôi C=C được tạo nên bởi hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp², tức là kiểu lai hoá tam giác. Trong liên kết đôi có một liên kết σ do sự xen phủ trực của hai electron lai hoá và một liên kết π do sự xen phủ bên của hai electron p. Tất cả các nguyên tử nối với hai cacbon mang liên kết đôi đều nằm trên cùng một mặt phẳng với hai cacbon đó gọi là mặt phẳng phân tử và góc hoá trị ở mỗi cacbon mang liên kết đôi bằng 120°. Hai trục của hai electron p song song với nhau tạo thành mặt phẳng π thẳng góc với mặt phẳng nói trên. Thực chất của liên kết π tạo thành là obitan liên kết π có mật độ electron bao phủ cả phía trên và phía dưới hai nguyên tử cacbon mang nối đôi.

Liên kết đôi có độ dài bằng 1,34 Å, ngắn hơn so với liên kết đơn (1,54 Å). Năng lượng liên kết đôi C=C bằng 145,8 kcal/mol, trong khi đó năng lượng liên kết đơn C—C bằng 82,6 kcal/mol. Giả thiết năng lượng liên kết σ trong liên kết đôi bằng năng lượng của liên kết đơn thì năng lượng của liên kết π bằng 145,8 – 82,6 = 63,2 kcal/mol. Như vậy, năng lượng liên kết σ lớn hơn năng lượng liên kết π, độ chênh lệch vào khoảng 20 kcal/mol, điều này giải thích tính kém bền của liên kết π và khả năng phản ứng cao của liên kết đôi. So với ankan, anken có khả năng phản ứng lớn hơn nhiều. Các phản ứng đặc trưng của anken thường tập trung vào liên kết đôi, do đó nối đôi được coi là trung tâm phản ứng của các anken.

Các phản ứng quan trọng nhất đối với anken là phản ứng cộng, phản ứng oxi hoá cad phản ứng trùng hợp.

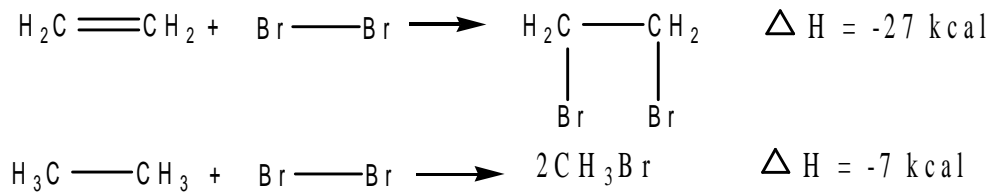
2) *Phản ứng cộng*

Các phản ứng cộng đặc trưng nhất đối với anken là phản ứng cộng vào liên kết đôi. Trong phản ứng này, một nửa liên kết đôi thực chất là liên kết π bị bẻ gãy và kết hợp với hai nguyên tử hoặc hai nhóm nguyên tử mới tạo ra hợp chất no. Sơ đồ chung của phản ứng cộng vào liên kết đôi:



So với việc bẻ gãy một liên kết đơn C—C trong ankan, việc bẻ gãy liên kết π trong anken dễ dàng hơn nhiều:

Ví dụ:



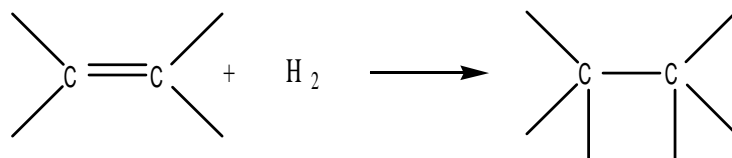
Đó là do năng lượng liên kết π nhỏ hơn năng lượng liên kết σ .

Khả năng phản ứng cao của anken so với ankan còn có thể giải thích là do trong liên kết đôi của anken mật độ electron được trải rộng hơn so với liên kết đơn trong ankan. Các electron trong liên kết đôi bị đẩy ra xa do sức đẩy nhau của chúng. Do đó, những vị trí của liên kết đôi có mật độ electron bằng với chỗ có mật độ electron như thế của liên kết đơn thì ở xa trục liên kết đơn.

a) Cộng hydro hay hydro hoá

* Hydro hoá xúc tác dị thể:

Kết quả phản ứng cộng hydro vào anken cho ta ankan tương ứng. Sơ đồ chung của phản ứng cộng hydro vào anken:

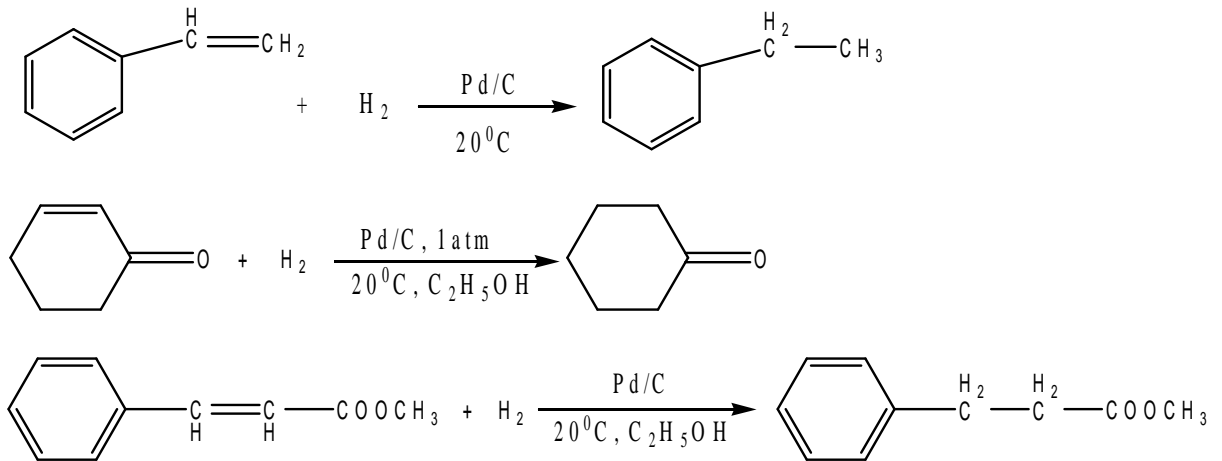


Đây là phản ứng phát nhiệt ($\Delta H = -30 \text{ kcal}$). Tuy nhiên, một hỗn hợp hydro và etylen bền vững vô hạn ở nhiệt độ 200°C . Các anken cũng không thể cộng được với hydro mới sinh, như bằng kẽm tác dụng với axit, hoặc natri trong rượu. Tuy nhiên, có thể cho hydro phân tử ở trạng thái khí có mặt xúc tác cộng vào liên kết đôi của anken.

Xúc tác hydro hoá truyền thống thường dùng là kim loại chuyển tiếp như Pt, Pd, Ru, Ni nghiền nhỏ ở dạng tinh khiết hoặc tẩm trên các chất mang như C, BaSO_4 ,

CaCO₃, Al₂O₃... Chúng ở khác pha với các chất khí. Chúng đều không tan trong môi trường phản ứng (dung môi hữu cơ) vì thế gọi là xúc tác dị thể.

Pd/C xúc tác cho sự hydro hoá anken thành ankan trong dung dịch etanol dưới áp suất thường, ngay ở 0÷20⁰C. Trong điều kiện đó, nhân benzen, nhóm C=O, C≡N... không bị khử. Ví dụ:



Hydro hoá dùng xúc tác Pt thường được tiến hành trong etanol, trong etyl axetat hoặc trong axit axetic dưới áp suất thường, ở nhiệt độ 20÷50⁰C.

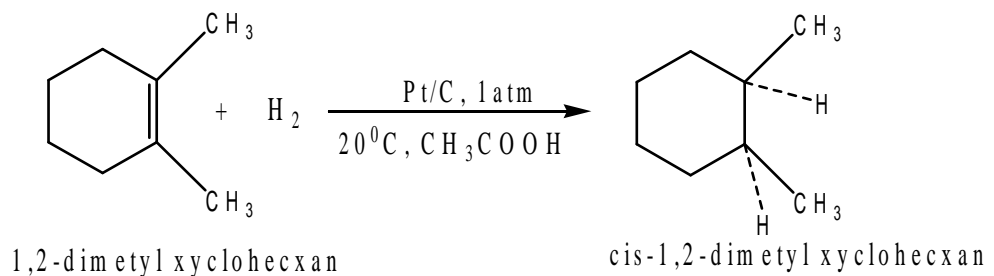
Xúc tác Ni được điều chế bằng cách cho hợp kim Ni-Al tác dụng với dung dịch NaOH nóng nhằm hoà tan hết Al, để lại Ni ở dạng hạt xốp, mịn. Niken rẻ hơn nhiều so với các kim loại quý như Pd, Pt nhưng nó hoạt động yếu hơn nên phải tiến hành hydro hoá ở nhiệt độ cao hơn, 50 ÷ 100⁰C, dưới áp suất 5÷10 atm. Niken hình thành theo phản ứng:



Các hợp chất của lưu huỳnh, photpho, asen làm tê liệt khả năng hoạt động của các xúc tác hydro hoá ngay với những nồng độ nhỏ.

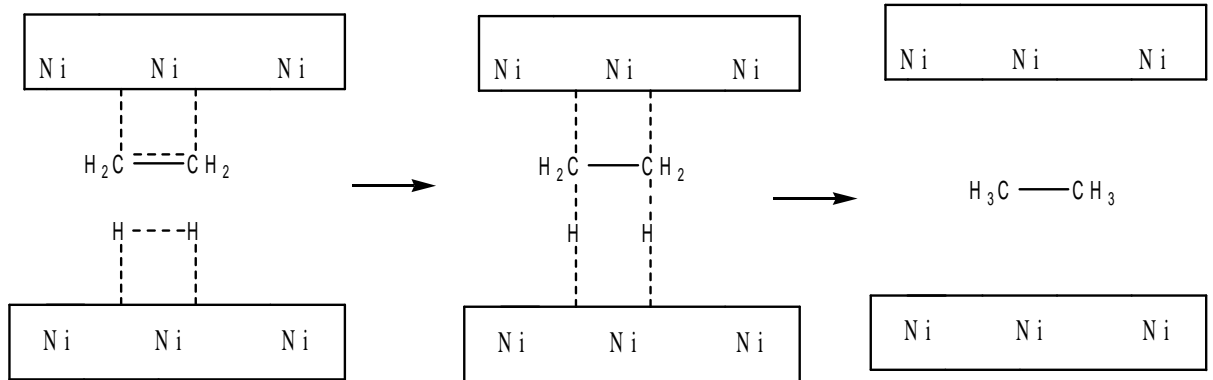
Phản ứng hoá xúc tác dị thể thường xảy ra theo kiểu cộng syn (cộng vào cùng một phía của liên kết C=C).

Ví dụ:



Phản ứng hydro hoá xúc tác dị thể cộng theo kiểu syn mà không cộng theo kiểu anti là do phân tử H₂ bị hấp phụ trên bề mặt kim loại làm cho liên kết H—H bị yếu đi.

Orbitan π của liên kết đôi C=C tương tác với bề mặt liên kết (với orbitan d của kim loại) tạo ra trạng thái hoạt hoá rất dễ cộng hợp với phân tử H₂ đã được hoạt hoá.

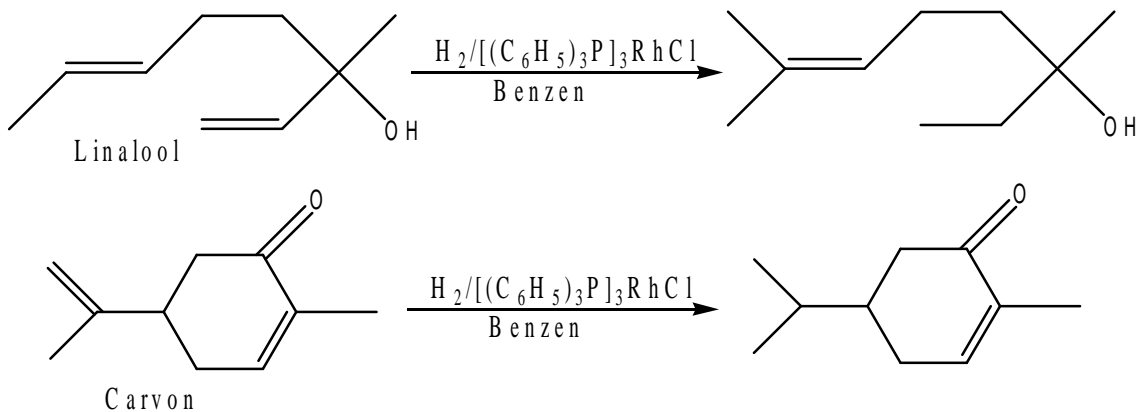


Sơ đồ sự hydro hoá etylen xúc tác bởi niken

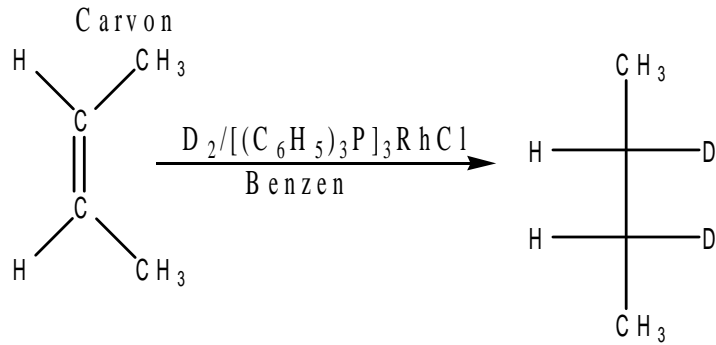
* Hydro hoá xúc tác đồng thể:

Hydro hoá xúc tác dị thể có một vài hạn chế như thường kèm theo phản ứng đồng phân hoá và phản ứng làm đứt liên kết C—C. Một thành tựu quan trọng trong lĩnh vực hydro hoá anken là việc phát minh ra các phức chất kim loại chuyển tiếp tan được trong dung môi hữu cơ, xúc tác cho phản ứng hydro hoá anken ở điều kiện thường trong hệ đồng thể. Xúc tác thường dùng là [(C₆H₅)₃P]₃RhCl (clorotris-(triphenyl photphin)rodi) và [(C₆H₅)₃P]₃Ru(H)Cl (clorohidridotris-(triphenyl photphin) ruteni). Phức chất [(C₆H₅)₃P]₃RhCl (xúc tác Wilkinson) được điều chế dễ dàng từ RhCl₃ và triphenyl photphin nên được dùng phổ biến hơn cả.

Ưu điểm của xúc tác đồng thể là nó khử lựa chọn chỉ các liên kết đôi chứa 1 hoặc 2 nhóm thế khi có mặt các liên kết đôi chứa 3 hoặc 4 nhóm thế. Ví dụ:



Xúc tác Wilkinson làm cho sự cộng hydro xảy ra theo kiểu cộng syn. Ví dụ từ cis – buten sau khi đơteri hoá ta thu được đồng phân meso:

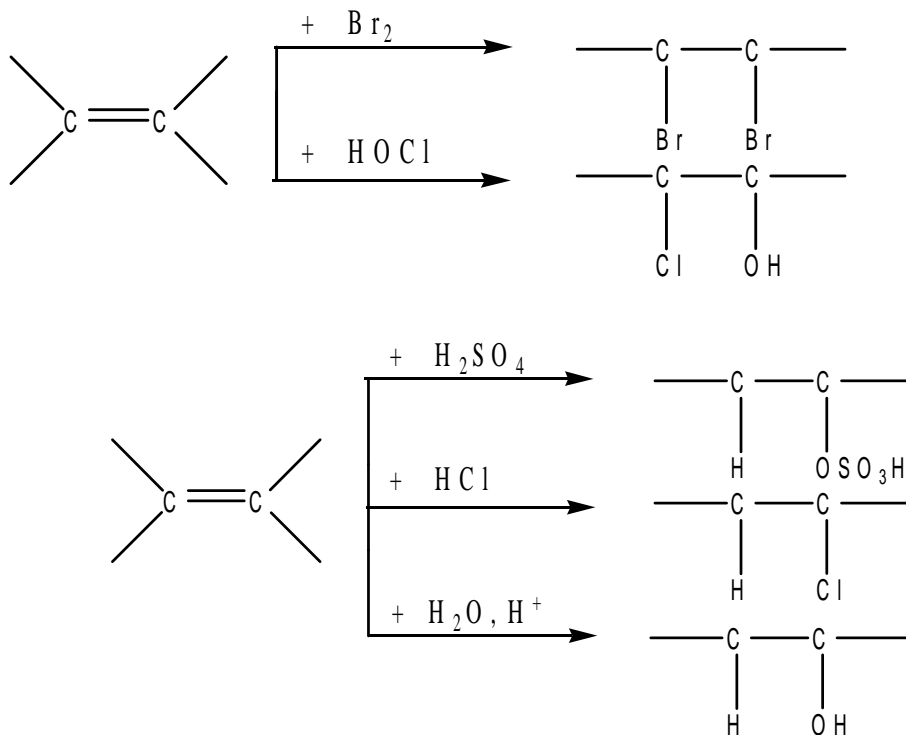


Tính lập thể của phản ứng có được là do cả hydro và anken đầu tiên đều tạo phức với Rh, ở trong cầu phối trí của phức trung gian đó, chúng ở những vị trí thuận lợi cho sự cộng syn.

Phương pháp hydro hoá xúc tác do Sabachiê và Sendoren phát minh ra năm 1899, hiện nay vẫn còn được sử dụng rộng rãi và đã trở thành một trong những phương pháp quan trọng nhất của hoá hữu cơ, trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp. Phương pháp này không những chỉ áp dụng cho các anken đơn giản mà cả cho những trường hợp chưa no khác chứa nối đôi, nối ba.

b) Cộng electrophin vào anken (A_E)

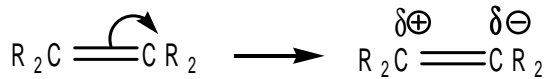
Các tác nhân phản ứng như các halogen (Cl₂, Br₂, I₂), các hydro halogenua (HCl, HBr), các axit hipohalogenơ (HOCl và HOBr), nước, axit sunfuric đều có thể cộng được vào nối đôi của anken cho các hợp chất no tương ứng. Có thể biểu diễn bằng sơ đồ chung như sau:



Các phản ứng trên có những đặc điểm chung về mặt cơ chế, đó là cơ chế cộng electrophin (tức là cơ chế cộng ái điện tử, kí hiệu A_E) vì các tác nhân đều là electrophin.

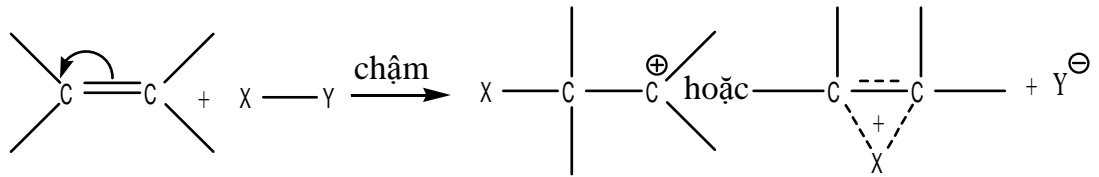
*** Cơ chế phản ứng:**

Khi tác nhân electrophin tiến lại gần phân tử anken, trong phân tử anken có sự di chuyển mật độ electron π của liên kết đôi làm phân cực hoá liên kết đôi:



Cơ chế cộng electrophin tiến hành qua 2 giai đoạn: giai đoạn 1, tác nhân electrophin (phần mang điện tích dương của tác nhân) tiến công vào nối đôi, kết hợp với cacbon mang nối đôi giàu electron π hơn, làm đứt liên kết π và hình thành liên kết σ mới tạo ra ion cacboni (cacbocation). Sau đó, trong giai đoạn 2, cacbocation sẽ kết hợp với phần còn lại của tác nhân tích điện âm:

Giai đoạn 1:

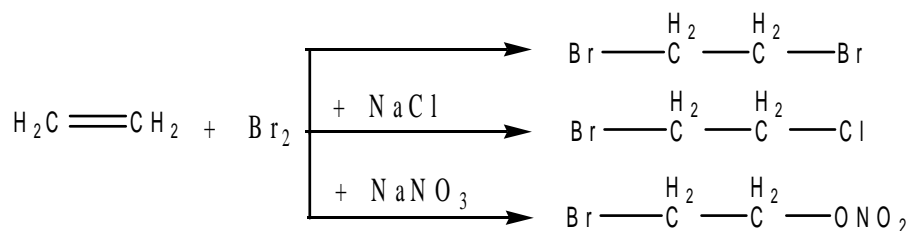


Giai đoạn 2:



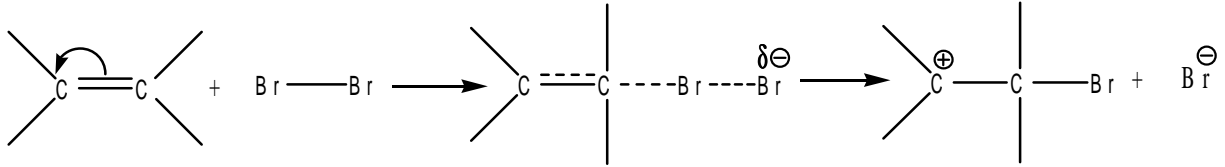
Như vậy, X—Y không tiến công đồng thời vào nối đôi mà qua nhiều giai đoạn nối tiếp nhau, trong đó giai đoạn chậm quyết định tốc độ chung của phản ứng cộng là giai đoạn tấn công của X[⊕] tạo thành cacbocation.

Để chứng minh rằng phản ứng cộng xảy ra theo nhiều giai đoạn, người ta cho brom tác dụng với etylen, có mặt natri hoặc nitrat natri. Nếu sự cộng hợp là một giai đoạn thì ta chỉ thu được 1,2-đibromêtan, còn nếu phản ứng xảy ra theo nhiều giai đoạn thì ta sẽ thu được một hỗn hợp sản phẩm là 1-brom-2-clo etan và nitrat brom etan.



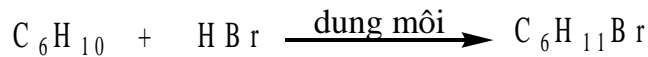
Thực nghiệm cho thấy rằng, phản ứng cộng đã tạo ra những sản phẩm như trong sơ đồ trên, phù hợp với cơ chế nhiều giai đoạn.

Cơ chế phản ứng này đòi hỏi dung môi phân cực, vì trạng thái chuyển tiếp và các sản phẩm của giai đoạn 1 có điện tích ion, trong khi đó tác nhân lại không phân cực.



Trạng thái chuyển tiếp này chỉ có thể tạo thành trong dung môi có khả năng ion hoá rất mạnh như nước, rượu.

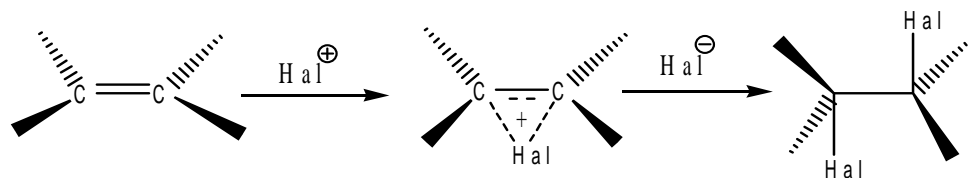
Để xác nhận rằng giai đoạn cộng phần mang điện tích dương tạo thành cacbocation trung gian quyết định vận tốc chung của phản ứng, ta có thể xét phản ứng cộng HBr vào nối đôi của cyclohexen.



Nếu giai đoạn chậm của phản ứng là giai đoạn tấn công của H^+ thì khi chuyển từ dung môi trơ không có tác dụng với H^+ sang dung môi có tính bazơ tác dụng được với H^+ thì vận tốc của phản ứng giảm đi vì nồng độ của H^+ bị giảm. Trái lại nếu giai đoạn chậm là giai đoạn tấn công của Br^- thì hiện tượng trên không thể xảy ra. Thực nghiệm cho biết rằng khi dùng dung môi là ête hoặc đioxan (là những chất dễ bị proton tác dụng) vận tốc phản ứng cộng nhỏ hơn nhiều so với vận tốc cộng trong dung môi heptan hoặc benzen. Điều này phù hợp với cơ chế cộng electrophin.

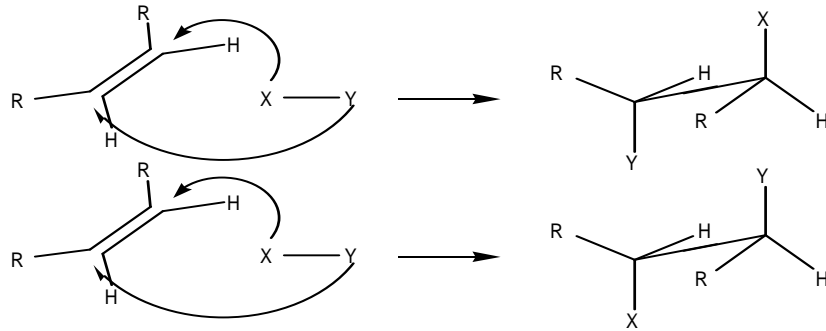
* Tiến trình lập thể:

Về mặt lý thuyết, X và Y có thể cộng vào cùng một phía của nối đôi, gọi là kiểu cộng cis hay syn, cộng từ hai phía khác nhau - cộng trans hay cộng anti. Tuy nhiên, nếu X cộng vào trước đã án ngữ một phía, nhất là khi tạo ra cation vòng ôni (X là halogen), Y sẽ phải đi về phía đối lập.



Như vậy, phản ứng cộng electrophin thường xảy ra theo kiểu trans hay kiểu anti.

Ví dụ: Khi cho (E)-anken (trans) cộng XY cho cặp erytrô (nếu X=Y cho ta có đồng phân mêzô), còn (Z)-anken (cis) cho cặp treo. Điều này chứng minh tiến trình cộng anti của phản ứng.

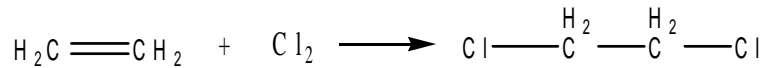


*** Một số phản ứng A_E của anken:**

- Phản ứng cộng halogen:

Các halogen cộng vào nối đôi của các anken một cách dễ dàng tạo ra dẫn xuất dihalogen, có hai halogen đính ở hai nguyên tử cacbon cạnh nhau.

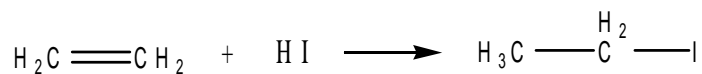
Ví dụ:



Flo hoạt động quá mạnh nên khi tương tác với anken ngay ở nhiệt độ thấp cũng gây ra phản ứng phân huỷ anken. Iốt hoạt động yếu nên phản ứng với anken là thuận nghịch và cân bằng chuyển hẳn về phía các chất đầu. Phản ứng cộng của clo và brom vào anken với hiệu suất gần 100%. Do phản ứng cộng vào anken làm mất màu nhanh dung dịch Br₂ nên phản ứng này thường được dùng để nhận biết anken. Người ta dùng CCl₄ làm dung môi vì nó hoà tan tốt cả Br₂ lẫn anken nhờ vậy mà phản ứng nhanh hơn, màu sắc biến đổi rõ rệt hơn. Cũng có thể dùng phản ứng này để tách anken ra khỏi các hidrocacbon khác. Các hợp chất không no như ankin, andehyt cũng làm mất màu dung dịch nước brom.

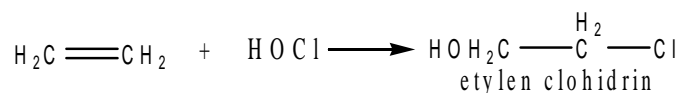
- Phản ứng cộng hydro halogenua:

Các hydro halogenua (HCl, HBr, HI) cộng vào liên kết đôi của anken cho các dẫn xuất monohalogen. Phản ứng xảy ra dễ dàng nhất với hydro iotua, khó nhất đối với hydro clorua.



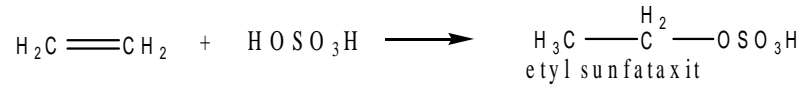
Phản ứng thường bắt đầu bằng sự hình thành phức π. Tính đặc thù lập thể không cao. Ví dụ: DCl cộng trans vào methyl xiclopenten-1 nhưng lại cộng cis vào propenylbenzen.

Tác dụng của các dung dịch nước clo hoặc brom với anken cho sản phẩm là các halogenhidrin. Trong trường hợp này, tác nhân hoạt động là axit hipôclorơ hoặc axit hipôbromơ. Ví dụ:

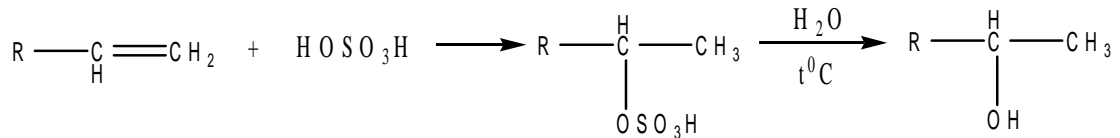


- Phản ứng cộng axit:

Khi sục khí etilen qua axit sunfuric đậm đặc (>95%), dung dịch bị nóng lên và không thấy bọt khí thoát ra, axit sunfuric đã cộng vào etilen.



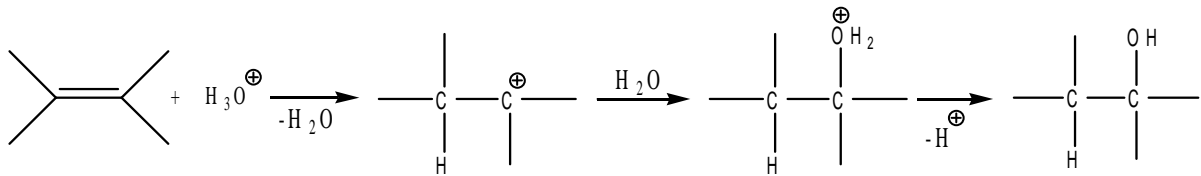
Các anken lỏng không tan trong dung dịch axit nhưng tan trong H_2SO_4 đậm đặc là do phản ứng cộng xảy ra. Các ankyl hidrosunfat tạo thành dễ bị thủy phân khi đun nóng với nước tạo thành ancol, chẳng hạn:



Phản ứng này cũng được dùng để tách anken khí ra khỏi hỗn hợp với các khí khác và là giai đoạn trung gian trong việc điều chế rượu từ anken.

- Phản ứng cộng nước.

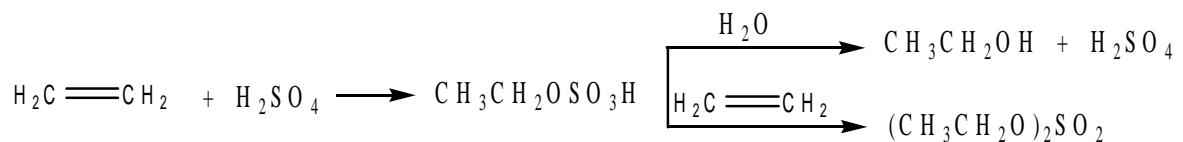
Nước là một chất lưỡng tính và so với hydro halogenua nó chỉ là một axit rất yếu nên thực tế coi như không tác dụng trực tiếp với anken trong điều kiện bình thường. Tuy vậy, nếu dùng dung dịch loãng của axit mạnh ta có thể hydrat hoá anken theo sơ đồ sau:



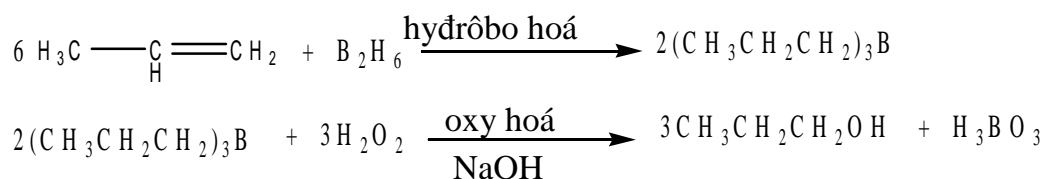
Chất xúc tác axit dùng trong phản ứng hydrat hoá thường là HNO_3 , H_2SO_4 . Dùng Hhal không thuận tiện vì bản thân Hhal có thể cộng vào nối đôi.

Khi muốn hydrat hoá những anken có ít nhóm thế ở nối đôi người ta thường dùng H_2SO_4 đậm đặc để cộng vào nối đôi, sau đó thủy phân axit alkyl sunfuric thu được. Nếu dùng dư anken axit alkyl sunfuric có thể cộng vào nối đôi tạo ra sunfat dialkyl.

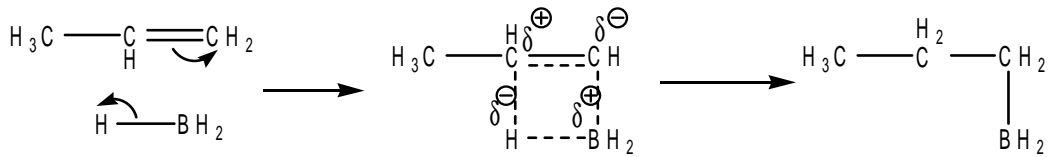
Ví dụ:



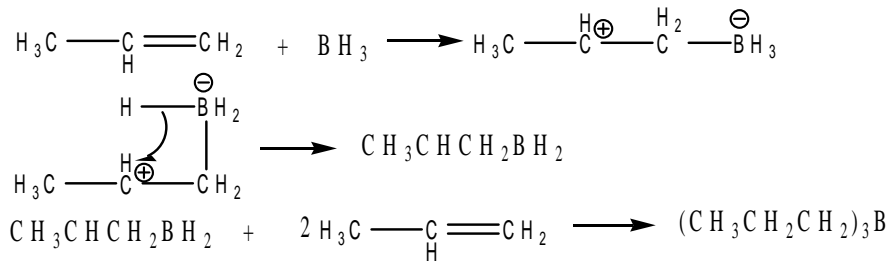
Ngoài ra, ta cũng có thể hydro hoá gián tiếp bằng phương pháp hydrobo hoá rồi sau đó oxy hoá trialkyl bo mới thu được. Ví dụ:



Hydrobo hoá là một phản ứng cộng kiểu cis. Cơ chế của phản ứng này chưa được nghiên cứu đầy đủ. Có thể BH_3 sinh ra từ B_2H_6 cộng vào nối đôi qua trung tâm chuyển tiếp vòng:



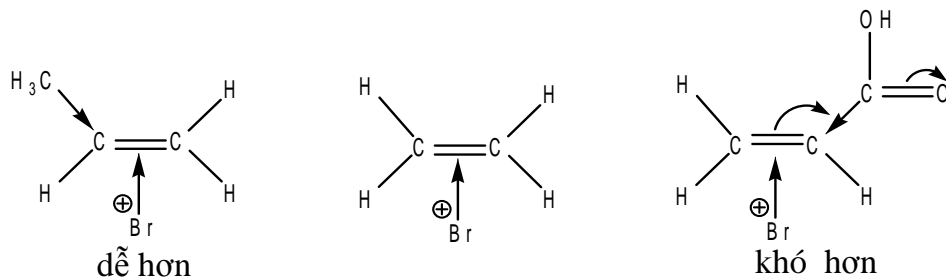
Hoặc BH_3 tác dụng như một tác nhân electrophin vào nối đôi của anken tạo ra một carbocation với nhóm thế B^-H_3 , sau đó sẽ xảy ra sự chuyển dịch ion hydroa từ nguyên tử B^- đến nguyên tử C^+ , sản phẩm thu được (monoalkyl bo) lại tác dụng với các phân tử anken khác tạo ra trialkyl bo:



*** Khả năng phản ứng:**

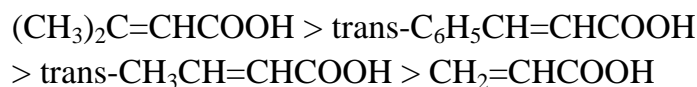
Khả năng phản ứng cộng liên quan đến tác nhân, chất xúc tác và đặc biệt là cấu trúc của hợp chất chưa no.

Theo cơ chế cộng electrophin trình bày ở trên thì giai đoạn quyết định vận tốc chung của phản ứng là giai đoạn tấn công của tiểu phân mang điện tích dương vào nối đôi và tạo ra một cation trung gian. Vì vậy, ta có thể dự đoán rằng nếu mật độ electron ở liên kết đôi càng cao và nếu cation trung gian càng ổn định thì phản ứng càng dễ xảy ra. Như thế, những nhóm thế đẩy electron ở nối đôi sẽ làm tăng khả năng phản ứng của anken, còn những nhóm thế hút electron sẽ có ảnh hưởng ngược lại bởi vì các nhóm thế đẩy e làm tăng độ bền của carbocation và giảm ΔG :



Quy luật trên về khả năng phản ứng đã được thực nghiệm xác nhận là đúng, cụ thể là nhóm cacboxyl và nguyên tử brom làm giảm vận tốc phản ứng, trong khi đó các nhóm metyl và phenyl làm cho vận tốc tăng lên. Đáng chú ý là nhóm phenyl gây ảnh hưởng mạnh hơn một nhóm metyl nhưng yếu hơn hai nhóm.

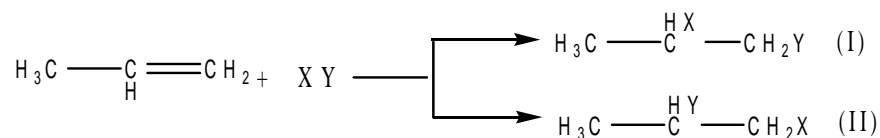
So sánh khả năng phản ứng cộng electrophin của các axit α , β - chưa no ta cũng thấy như vậy.



Sở dĩ nhóm phenyl có ảnh hưởng mạnh đến phản ứng electrophin vì nhờ có hiệu ứng +C, nó làm tăng độ bền của cacbocation trung gian.

*** Hướng cộng electrophin:**

Sự cộng hợp một tác nhân không đối xứng (ICl, HCl, HI, H₂SO₄...) vào phân tử anken đối xứng thì chỉ tạo ra một sản phẩm cộng. Nhưng nếu anken có cấu trúc không đối xứng, thí dụ CH₃CH=CH₂, thì phản ứng cộng có thể xảy ra theo hai hướng khác nhau:

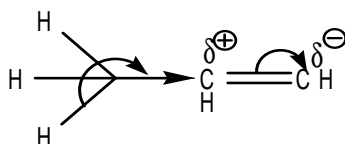


Phản ứng sẽ ưu tiên xảy ra theo hướng nguyên tử hydro của HX sẽ tấn công vào nguyên tử carbon của nối đôi chứa nhiều hydro hơn (carbon bậc thấp), còn X sẽ tấn công vào nguyên tử carbon còn lại của nối đôi chứa ít hydro hơn (carbon bậc cao) tạo ra sản phẩm (II).

Để giải thích điều này, ta có thể xét các yếu tố tĩnh (cấu tạo phân tử hợp chất chưa no ban đầu, cấu tạo của tác nhân...) nhưng quyết định hơn, ta phải xét các yếu tố động (phức hoạt động hay là trạng thái chuyển tiếp).

- Giải thích theo trạng thái tĩnh.

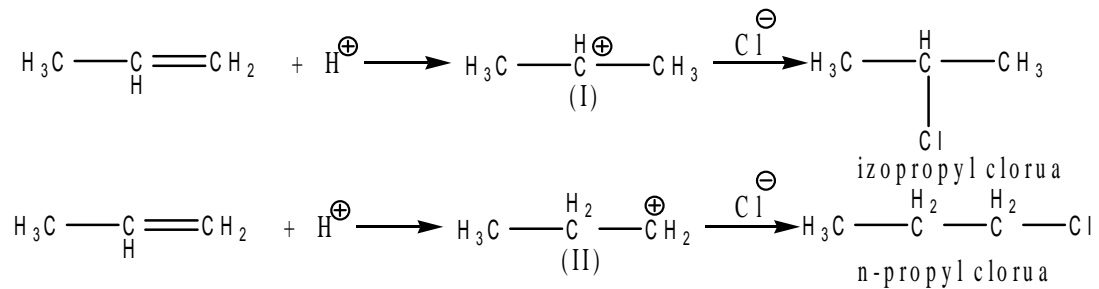
Trong phân tử propilen, do tác dụng đẩy electron của nhóm methyl về phía liên kết đôi làm cho liên kết này trở nên phân cực, mật độ electron π dịch chuyển về phía nhóm CH₂ (carbon bậc thấp) làm cho nhóm này mang một phần điện tích âm vì giàu mật độ electron hơn còn nhóm CH (carbon bậc cao) mang một phần điện tích dương. Do đó, sự phân bố mật độ electron trong phân tử propilen có thể biểu diễn như sau:



Khi cho H⁺Cl⁻ tác dụng với propilen, phần cation của tác nhân (prôtôn H⁺) sẽ tấn công vào carbon mang điện tích âm, còn phần anion Cl⁻ sẽ tấn công vào carbon mang điện tích dương.

- Giải thích theo trạng thái động:

Phản ứng xảy ra theo cơ chế công electrophin (A_E) nên giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn của H^+ tấn công vào propilen, có thể giả thiết có hai quá trình xảy ra như sau:



Trong quá trình 1, H^+ tấn công vào nhóm CH tạo ra ion cacboni trung gian (I); còn trong quá trình 2, H^+ tấn công vào nhóm CH_2 tạo ra ion cacboni (II). Phản ứng xảy ra theo quá trình nào là phụ thuộc vào năng lượng và độ bền của ion cacboni trung gian. Dạng ion cacboni có năng lượng càng thấp và có độ bền càng lớn khi điện tích dương ở nguyên tử cacbon càng được giải tỏa. Điều này xảy ra khi điện tích dương ở nguyên tử cacbon liên hợp với càng nhiều electron σ của các liên kết C—H. Ion cacboni có độ bền càng lớn thì càng dễ hình thành.

So sánh đặc điểm cấu tạo của 2 ion cacboni I và II, ta nhận thấy ion I có năng lượng thấp hơn ion II vì trong ion I có sự liên hợp của điện tích dương với 6 liên kết σ C—H, còn trong ion II chỉ có sự liên hợp với 2 liên kết σ C—H. Do đó, ion I bền hơn và dễ hình thành hơn ion II.

Điều này đã giải thích được trong phản ứng cộng của propilen với HCl tạo thành chủ yếu là sản phẩm izopropyl clorua.

Trên cơ sở sự giải thích về trạng thái tĩnh về sự phân bố mật độ electron của phân tử chưa phản ứng, có thể phát biểu qui tắc Maccôpnhicôp như sau:

“Tác dụng của một tác nhân không đối xứng (HX chẳng hạn) vào một anken không đối xứng, phần cation của tác nhân sẽ tấn công vào nguyên tử cacbon mang nối đôi giàu mật độ electron tích điện âm, còn phần anion sẽ kết hợp với nguyên tử cacbon mang nối đôi tích điện dương.”

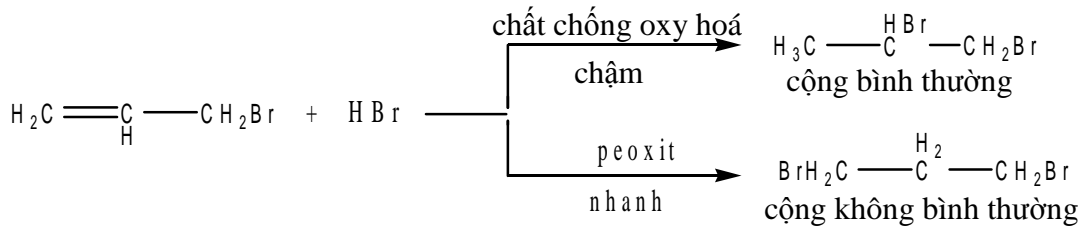
Trên cơ sở giải thích theo trạng thái động, có thể phát biểu khái quát qui tắc Maccôpnhicôp như sau:

“Phản ứng cộng electrophin vào anken sẽ diễn ra chủ yếu qua dạng ion cacboni trung gian có độ bền lớn nhất”.

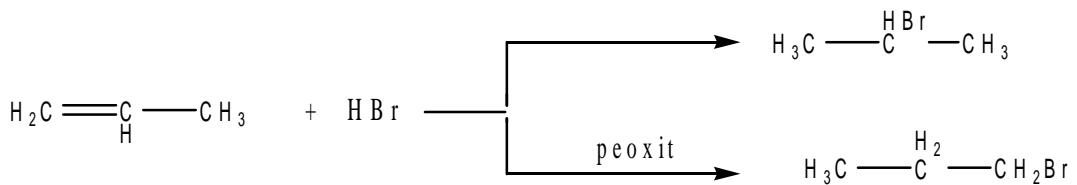
Cách giải thích theo trạng thái động hiện nay được áp dụng phổ biến hơn cả.

* Hiệu ứng peoxit hay hiệu ứng Kharatso:

Kharatso và Mâyô nhận thấy rằng, khi cho HBr cộng vào allyl bromua, nếu loại trừ sự có mặt của peoxit bằng cách cho thêm một lượng nhỏ chất chống oxy hoá vào hỗn hợp phản ứng thì phản ứng cộng xảy ra bình thường, tốc độ chậm, theo quy tắc Maccôpnhicôp. Nhưng nếu trong hỗn hợp phản ứng có sẵn peoxit hoặc cho thêm peoxit mới vào thì phản ứng sẽ diễn ra trái với qui tắc Maccôpnhicôp, tốc độ nhanh:



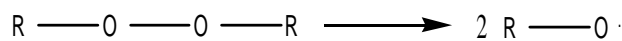
Có thể dùng chất chống oxy hoá như hidroquinon; còn peoxit xúc tác cho phản ứng bất thường có thể dùng peoxit benzoyl chẳng hạn. Ngoài trường hợp allyl bromua người ta nhận thấy phản ứng cộng bất thường với HBr khi có mặt peoxit cũng diễn ra với các anken. Ví dụ: phản ứng cộng của HBr có mặt peoxit vào propylen sẽ tạo thành n-propyl bromua, hiệu suất phản ứng đạt tới 80%.



Ta gọi ảnh hưởng của peoxit gây ra phản ứng trái với qui tắc Maccopnhicop này là hiệu ứng peoxit hoặc hiệu ứng Kharatso.

Phản ứng diễn ra theo cơ chế gốc như sau:

-Giai đoạn khơi mào: peoxit phân li cho các gốc tự do:



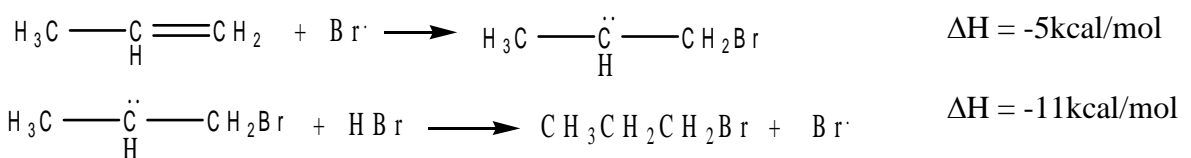
Các gốc tự do có thể tác dụng với hidro bromua theo hai cách:



Về mặt năng lượng, phản ứng tạo ra ROH và nguyên tử brom thuận lợi hơn.

- Giai đoạn phát triển mạch:

Nguyên tử brom sẽ tấn công vào anken tạo ra một gốc tự do mới, rồi gốc tự do này lại tác dụng với HBr tạo ra n-propyl bromua và nguyên tử brom:

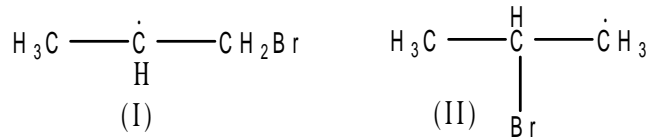


- Giai đoạn tắt mạch:



Nguyên tử brom tấn công vào nhóm CH₂ của nối đôi là vì nguyên tử brom có tính electrophin, nó tấn công vào nguyên tử cacbon giàu mật độ electron hơn.

Mặt khác, so sánh độ bền hai gốc tự do trung gian có thể tạo ra:

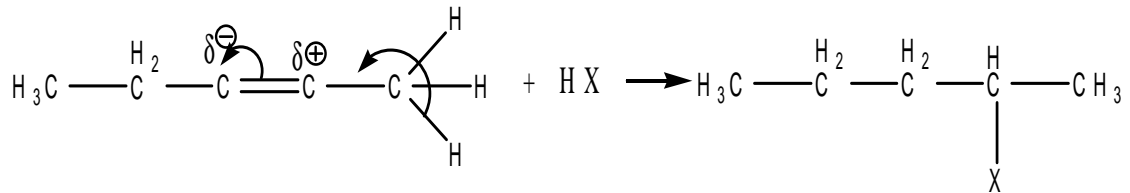


Về mặt năng lượng, gốc (I) bền vững hơn gốc (II), do số lượng liên kết C—H liên hợp với electron tự do trong gốc (I) nhiều hơn trong gốc (II). Vì vậy, gốc (I) dễ hình thành hơn gốc (II).

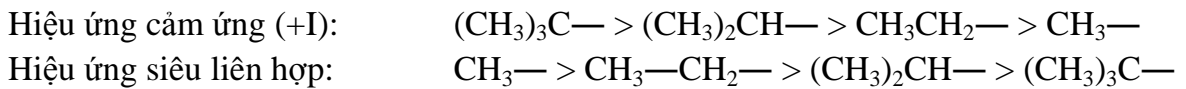
Điều này giải thích sự hình thành sản phẩm n-propyl bromua khi cộng HBr vào propilen có mặt peoxit.

*** Quy tắc Zaixep – Vanhe:**

Tương tác của một tác nhân không đối xứng HX với một anken, trong đó, nguyên tử cacbon mang nối đôi là đồng bậc, liên kết với 2 nhóm ankyl khác nhau, một là gốc methyl, thì phần anion X⁻ của tác nhân sẽ kết hợp với cacbon của nối đôi mang nhóm methyl:



Kết quả của phản ứng được giải thích bằng hiệu ứng siêu liên hợp các các gốc ankyl. Trong hiệu ứng siêu liên hợp, khả năng đẩy electron của các gốc ankyl ngược với trong hiệu ứng cảm ứng:



Do đó, trong 2-penten, mật độ electron π lệch về phía C₃ làm cho mật độ electron ở C₃ giàu lên và tích điện âm. Khi tác dụng với HX, proton sẽ tấn công vào C₃, do đó phần anion X⁻ sẽ kết hợp vào C₂ mang nhóm methyl.

Cũng có thể giải thích qui tắc trên theo trạng thái động dựa vào độ bền của ion cacboni trung gian. Ion cacboni bậc 3 bền hơn.

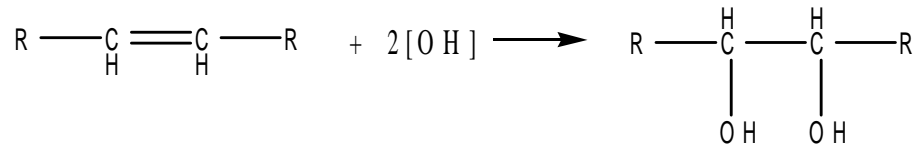
3) Phản ứng oxy hoá

Các hidrocarbon chứa liên kết đôi nhạy cảm hơn nhiều đối với các chất oxy hoá so với các hidrocarbon no. Điều kiện tiến hành phản ứng oxy hoá rất khác nhau, sản

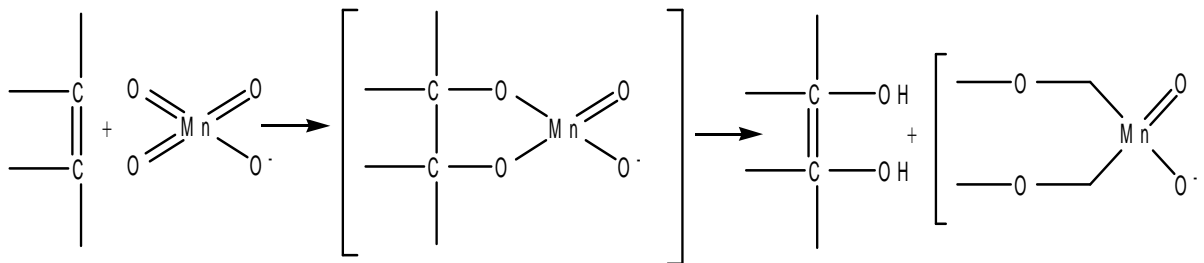
phẩm phản ứng cũng khác nhau, tùy theo điều kiện tiến hành phản ứng và đặc tính của tác nhân.

a) Tác dụng của kali permanganat

Dưới tác dụng của kali permanganat, trong dung dịch trung tính hoặc kiềm, liên kết đôi của anken sẽ kết hợp với hai nhóm hidroxi như khi cộng với hydro peoxit HO—OH, tạo ra 1,2-diol.

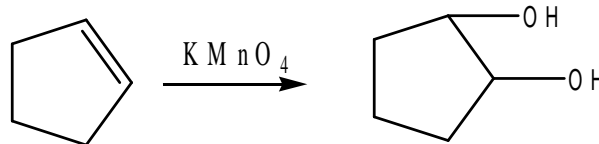


Trước hết ion pemanganat kết hợp vào liên kết đôi tạo ra một este mạch vòng. Este này không thể tách ra được, bị thủy phân chuyển hoá ngay thành dạng cis-diol:



Ion MnO_4^{2-} tạo thành có màu lơ, không bền, sẽ tác dụng ngay với ion pemanganat tạo thành ion manganat: $\text{MnO}_4^{3-} + \text{MnO}_4^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-}$.

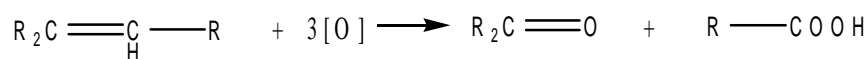
Ví dụ: oxy hoá xyclopenten bằng dung dịch kali pemanganat ta sẽ thu được sản phẩm là cis-cyclo pentandiol:



Phản ứng này dùng trong phân tích để nhận ra nối đôi. Cho anken tác dụng với dung dịch kali pemanganat trong môi trường kiềm (thuốc thử Baye) dung dịch sẽ mất màu. Trong điều kiện mãnh liệt hơn, dung dịch axit và đun nóng, sẽ xảy ra phản ứng bẻ gãy phân tử ở chỗ nối đôi tạo ra axit cacboxylic.

b) Tác dụng của axit cromic

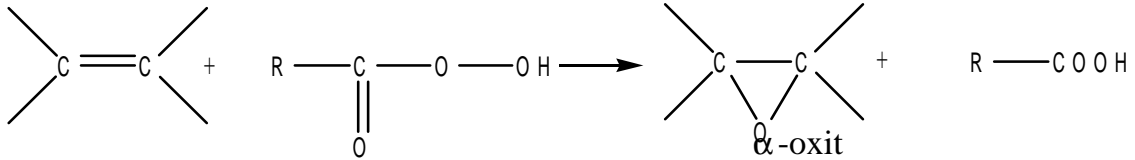
Axit cromic được sử dụng rộng rãi để oxi hoá liên kết đôi hoặc dưới dạng dung dịch Cr_2O_3 trong axit aetic đậm đặc có mặt H_2SO_4 hoặc không., hoặc dưới dạng dung dịch natri hoặc kali bicromat. Phản ứng bẻ gãy liên kết đôi tạo ra xeton hoặc axit cacboxylic. Sự tạo thành xeton chứng tỏ sự có mặt nhóm $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$, còn sự tạo thành axit cacboxylic chứng tỏ sự có mặt của nhóm $\text{R}-\text{CH}=\text{C}$:



Nhờ phản ứng này có thể xác định vị trí của liên kết đôi trong anken.

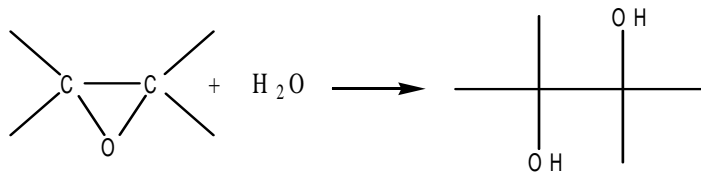
c) Phản ứng hữu cơ

Các axit pebenzoic, axit peaxetic v.v... oxi hoá các anken tạo ra α -oxit:



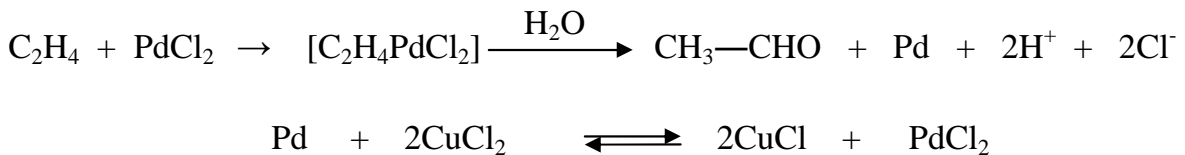
Axit peaxit dùng trong phản ứng này dưới dạng dung dịch trong axit axetic và được tổng hợp từ hidro peoxit và anhiđric axetic.

Đun nóng lâu ở nhiệt độ cao, đáng lẽ thu được anken oxit, ta lại thu được sản phẩm thủy phân của nó, tức là diol.



Các diol thu được từ anken mạch vòng là các trans - diol, khác với các diol thu được khi dùng tác nhân là permanganat là các cis - diol.

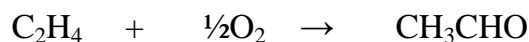
Trong dung dịch HCl pha loãng chứa PdCl_2 và đồng, etylen bị oxy hoá đến axetaldehyt:



Để có CuCl_2 , người ta oxi hoá CuCl trong không khí hoặc oxy:



Phản ứng tổng quát:

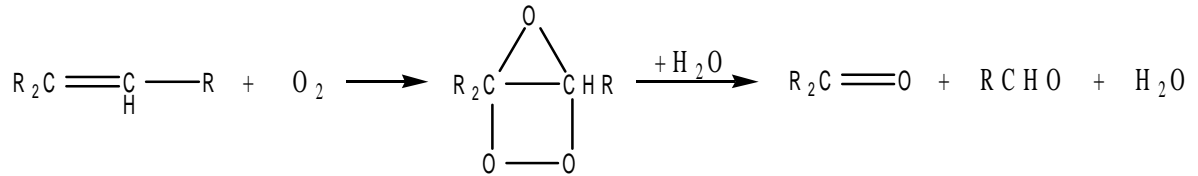


d) Ozon

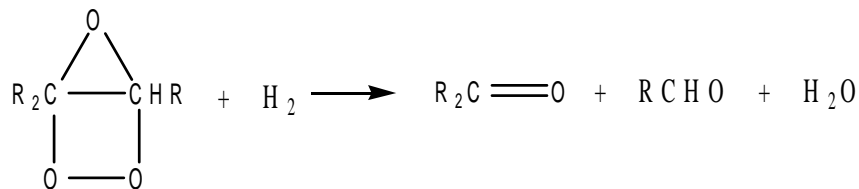
Phần lớn các anken tác dụng một cách dễ dàng với ozon, ngay cả khi ở nhiệt độ thấp, liên kết đôi bị bẻ gãy, tạo ra sản phẩm gọi là ozonit. Phản ứng tiến hành hết sức

nhẹ nhàng so với khi dùng các chất oxi hoá thông thường và vì vậy được dùng rộng rãi để thiết lập cấu tạo.

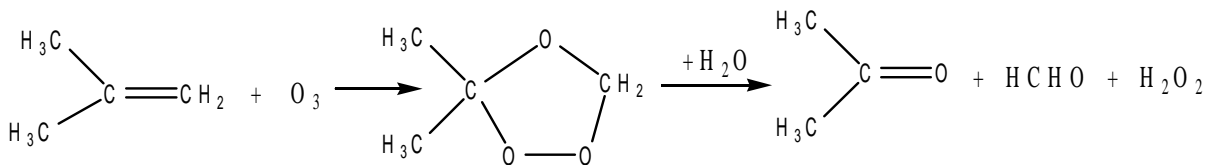
Ôzonit là những chất lỏng như dầu hoặc chất rắn vô định hình, rất dễ nổ và không thể chưng cất được. Phản ứng với nước, ozonit sẽ bị phân huỷ thành andehyt hoặc xeton, tùy theo cấu tạo của anken ban đầu:



Để loại trừ một số phản ứng phụ, người ta thay thế giai đoạn thuỷ phân cuối cùng bằng cách khử, dùng natri bisunfit hoặc tốt hơn dùng hydro có xúc tác:



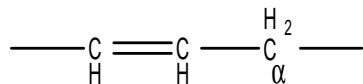
Ví dụ: khi ozon hoá izobutilen, ta thu được sản phẩm là axeton và formandehyt:



Phản ứng ozon hoá cho hiệu suất khá cao, từ 60-70%.

4) Phản ứng thế ở vị trí alil và vinyl

Trong thời gian gần đây, người ta chú ý đến một số phản ứng của các anken trong đó liên kết đôi vẫn được duy trì. Trong trường hợp này, nguyên tử hydro của nhóm CH_2 ở vị trí α đối với nối đôi thường gọi là vị trí alyl, được thay thế:

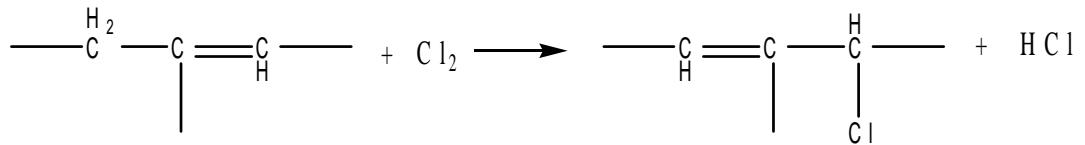


Nguyên tử hydro này có khả năng phản ứng đặc biệt, thể hiện rõ trong năng lượng liên kết $C-H$ của nó là nhỏ một cách bất thường so với hydro đính vào các nguyên tử carbon no khác (năng lượng liên kết $C-H$ trong CH_4 bằng 102 kcal/mol còn của $C-H$ alyl bằng 77 kcal/mol).

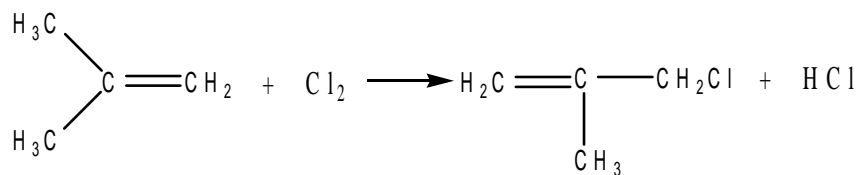
Nguyên tử hydro ở vị trí vinyl tức là hydro đính trực tiếp vào carbon mang nối đôi, tuy có năng lượng liên kết $C-H$ lớn (104 kcal/mol) nhưng trong những điều kiện đặc biệt vẫn có thể tham gia phản ứng thế.

a) Thế ở vị trí allyl

Trong những điều kiện xác định, tác dụng của clo đến anken không tạo ra dẫn xuất diclo mà cho sản phẩm thế kiểu allyl theo sơ đồ sau:

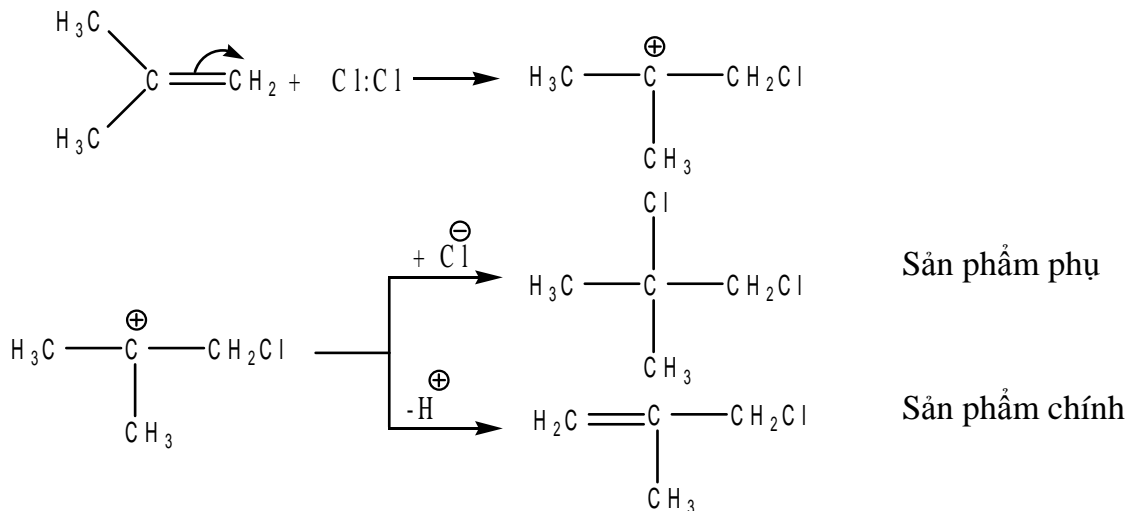


Phản ứng này tiến hành rất dễ dàng đối với các anken phân nhánh. Ví dụ, clo hoá izobutilen ngay ở nhiệt độ phòng:

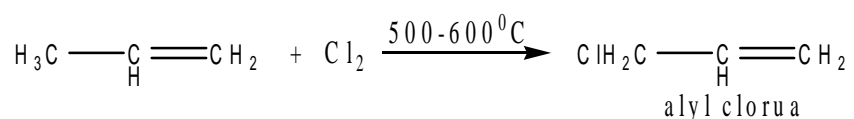


Sản phẩm phụ là 1,2-diclo-2-metyl-propan.

Thực chất có sự di chuyển nối đôi theo cơ chế phản ứng sau đây: trước hết có phản ứng cộng bình thường của cation clo Cl^+ vào một cacbon mang nối đôi; sau đó cation này hoặc sẽ cộng với anion clo Cl^- cho sản phẩm cộng bình thường hoặc sẽ tách một proton H^+ cho sản phẩm thế allyl:



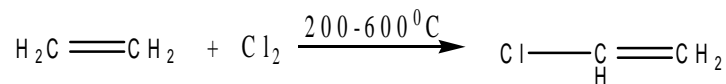
Đối với các anken không phân nhánh, như propilen chẳng hạn, phản ứng cho sản phẩm thế allyl tiến hành trong điều kiện khó khăn hơn.



b) Thế ở vị trí vinyl

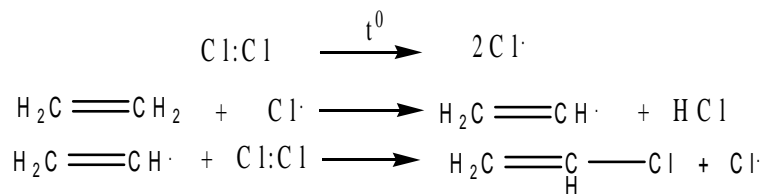
Nguyên tử hydro đính với cacbon mang nối đôi (hydro vinyl) bằng liên kết C—H có năng lượng liên kết lớn hơn nhiều so với liên kết C—H khác. Đó là do độ âm điện khá lớn của nguyên tử cacbon lai hoá sp². Do đó, việc thay thế nguyên tử hydro vinyl bằng halogen tiến hành trong điều kiện khó khăn như ở nhiệt độ cao. Còn trong điều kiện thường, tác dụng của halogen với anken chỉ cho phản ứng cộng.

Phản ứng thế clo vào hydro trong etilen tiến hành ở nhiệt độ cao (200-600⁰C) cho sản phẩm là vinyl clorua:



Phản ứng này dùng trong công nghiệp sản xuất vinyl clorua làm nguyên liệu tổng hợp một polime có giá trị là PVC. Hiệu suất sản phẩm phản ứng clo hoá tăng lên (đến 90%) nếu tiến hành phản ứng ở 250-350⁰C có mặt 0,5% oxi (oxi làm giảm phản ứng cộng clo).

Cơ chế phản ứng clo hoá etilen ở nhiệt độ cao cũng là cơ chế gốc dây chuyền kiểu như clo hoá ankan.

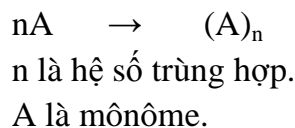


5) Phản ứng trùng hợp và telome hoá

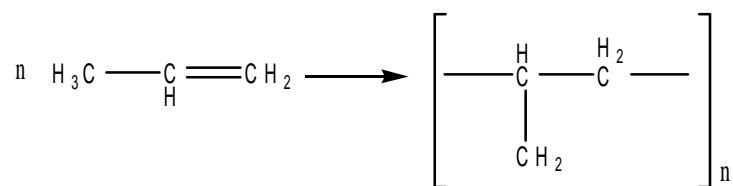
a) Phản ứng trùng hợp

Một trong những phản ứng quan trọng bậc nhất trong kỹ thuật hiện nay của các anken và các hợp chất chưa no khác là phản ứng trùng hợp tạo ra sản phẩm là polime (chất cao phân tử). Quá trình trùng hợp toả nhiệt rất lớn, đối với etylen là 800 cal/g (trùng hợp ở thể khí), sau đó là izobutilen 228 cal/g (trùng hợp trong dung dịch).

Sơ đồ chung của phản ứng trùng hợp như sau:



Ví dụ:

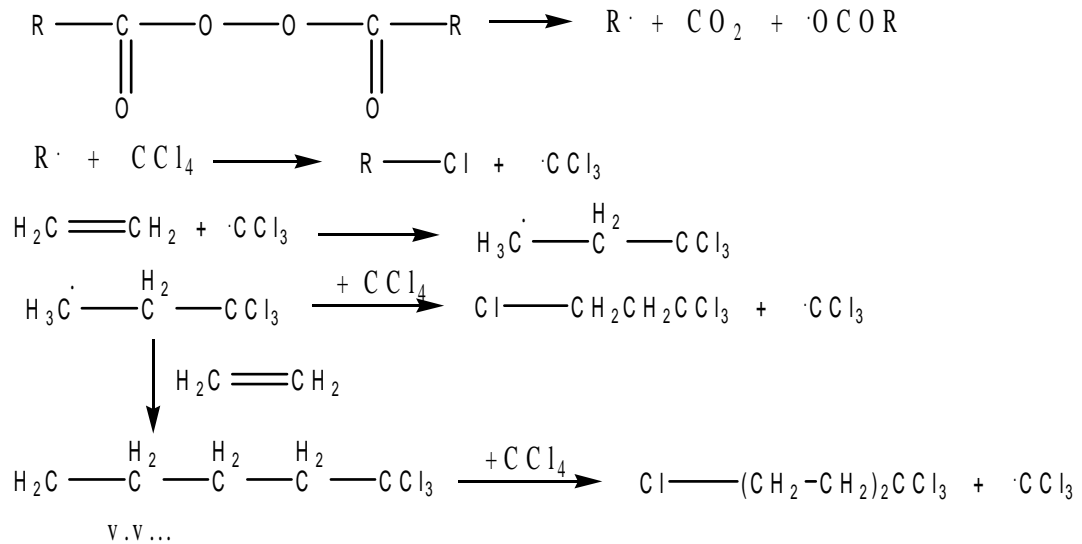


Tùy theo bản chất đặc điểm của monome, tùy điều kiện tiến hành phản ứng, sự trùng hợp sẽ xảy ra theo cơ chế khác nhau, cho polime có cấu tạo khác nhau và hệ số trùng hợp khác nhau.

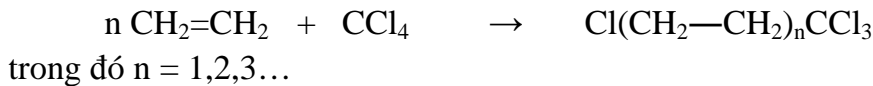
b) Phản ứng telome hoá

Một trong những dạng trùng hợp đặc biệt của etilen là phản ứng telome hoá. Dưới tác dụng của cacbon tetraclorua lên etilen ở áp suất cao có mặt peoxit làm xúc tác, xảy ra quá trình trùng hợp etilen nhưng chỉ cho được một polime có hệ số trùng hợp nhỏ, do sự kết hợp với phân tử CCl_4 làm tắt mạch sớm hơn phản ứng trùng hợp bình thường.

Quá trình này cũng là một chuỗi các phản ứng dây chuyền theo cơ chế gốc:

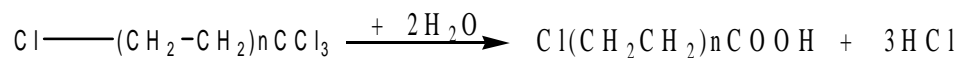


Phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Sự tạo thành những sản phẩm phản ứng khác nhau có chứa số gốc etilen khác nhau phụ thuộc vào điều kiện phản ứng.

Thuỷ phân dẫn xuất tetracloankan thu được sẽ tạo ra ankyl cacboxylic.

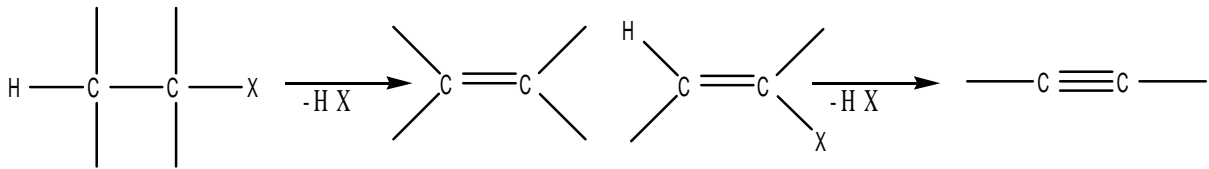


Phản ứng telome hoá etilen cho các dẫn xuất tetracloankan và cho axit tương ứng có chứa số lẻ nguyên tử cacbon.

Phản ứng telome hoá có ý nghĩa thực tiễn để điều chế tổng hợp các mônme trong kỹ thuật tổng hợp các chất cao phân tử cũng như cho nhiều quá trình tổng hợp hữu cơ khác.

2.1.7. Phản ứng tách

Khi hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi một phân tử mà không có sự thay thế bằng những nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác ta có phản ứng tách. Quan trọng và phổ biến nhất là những phản ứng tách một nhóm X và nguyên tử hydro ở vị trí β tạo ra liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$.



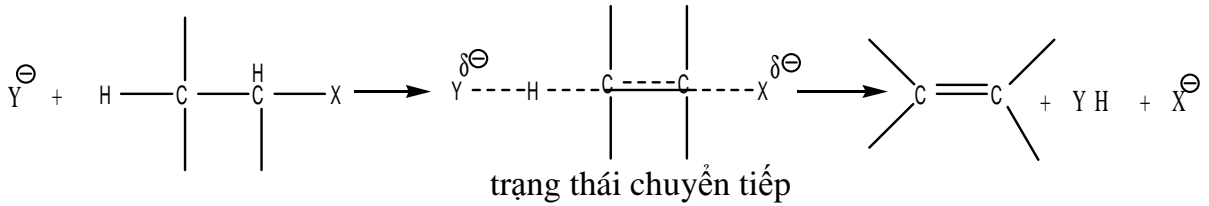
1) Cơ chế phản ứng tách

Phần lớn những phản ứng tách β quan trọng là những phản ứng nucleophilin xảy ra trong dung dịch (các cơ chế E2, E1, E1cb) và phản ứng theo cơ chế vòng (Ei) xảy ra trong tương hơi ở nhiệt độ cao.

a) Cơ chế E2

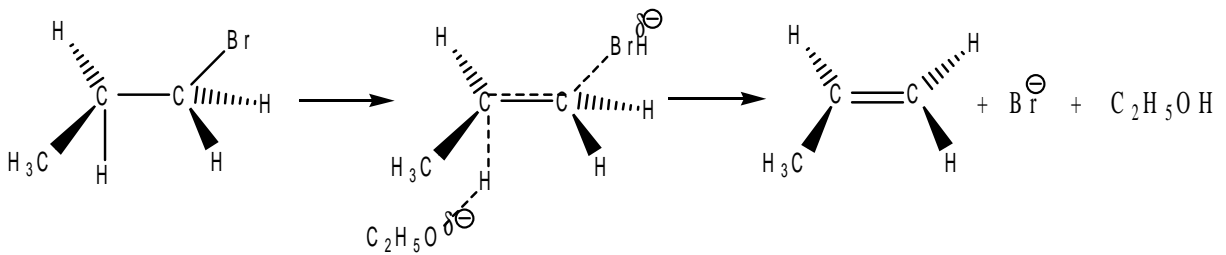
Cơ chế phản ứng tách nucleophilin lưỡng phân tử E2 có những nét tương tự cơ chế phản ứng thế S_N2 vì cũng là phản ứng một giai đoạn và đi qua trạng thái chuyển tiếp là một phức hoạt động.

Khác với phản ứng S_N2 , trong phản ứng E2, phức hoạt động sinh ra do tương tác giữa tác nhân Y^- và nguyên tử β -hydro trong phân tử chất p: phức này tách proton cùng với Y^- và nhóm X đồng thời tạo ra sản phẩm chưa no:



Ở đây X có thể là F, Cl, Br, I, OSO_2R , N^+R_3 v.v..., còn Y^- là một anion hay phân tử trung hoà với cặp electron chưa sử dụng (bazơ) như OH^- , $C_2H_5O^-$, $C_6H_5O^-$, NR_3 v.v...

Ví dụ: phản ứng tách HBr từ bromua propyl nhờ tác dụng của etylat natri trong etanol:

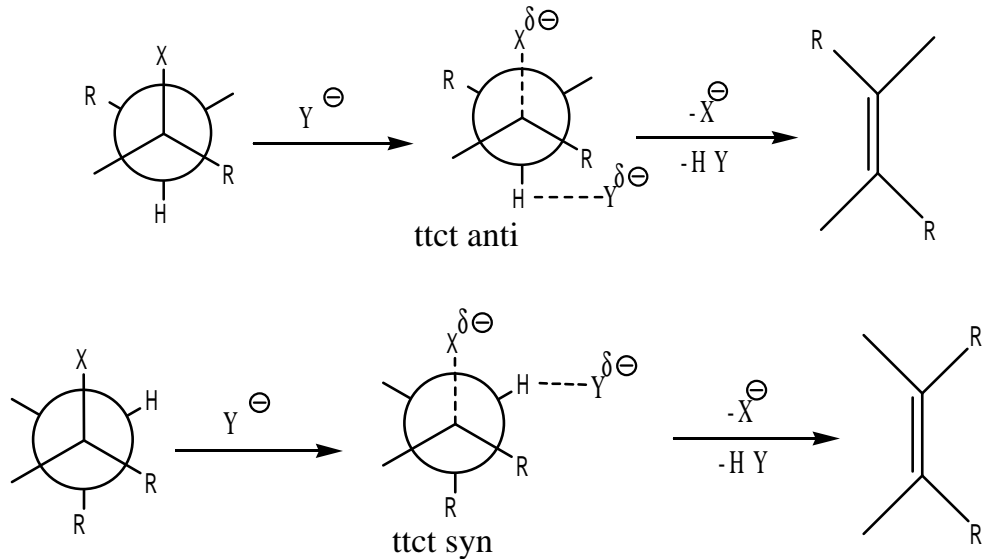


Để chứng minh đặc tính lưỡng phân tử của cơ chế E2, người ta khảo sát vai trò của tác nhân Y^- và thấy rằng trong phản ứng E2 cần dùng bazơ mạnh và vận tốc phản ứng thường phụ thuộc vào cả hai thành phần tham gia vào phản ứng.

$$V = k[RX] [Y^-]$$

Mặt khác, nếu thay nguyên tử β -hydro bằng đơteri thì thấy có hiệu ứng đồng vị từ 3 đến 8, điều đó chứng tỏ liên kết C—H bị đứt ở giai đoạn quyết định vận tốc phản ứng.

Xét hoá lập thể của phản ứng ta thấy về mặt lý thuyết nhóm X có thể bị tách ra cùng với nguyên tử β -hydro ở cùng phía (tách kiểu cis hay syn) hoặc khác phía với nó (tách kiểu trans hay kiểu anti).



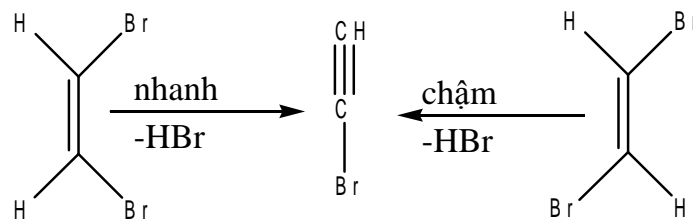
Do $X^{\delta-}$ và $Y^{\delta-}$ ở gần nhau sẽ đẩy nhau nên ttct syn không ổn định bằng ttct anti. Mặt khác, từ ttct anti dễ tạo ra obitan π hơn vì các trục obitan ở ttct anti song song với nhau.

Vì vậy, phản ứng E2 xảy ra theo kiểu trans hay anti, tức là khi trung tâm tham gia phản ứng (H—C—C—X) ở trên một mặt phẳng, trong đó các nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách (H và X) ở vị trí anti đối với nhau.

Quy luật này cũng được áp dụng cho dãy xiclohexan: phản ứng E2 chỉ xảy ra dễ dàng khi hai nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị tách ở vị trí trans-(a,a). Các đồng phân trans-(e,e) không tham gia phản ứng; còn các đồng phân cis-(a,e hoặc e,a) chỉ phản ứng rất chậm hoặc không phản ứng.

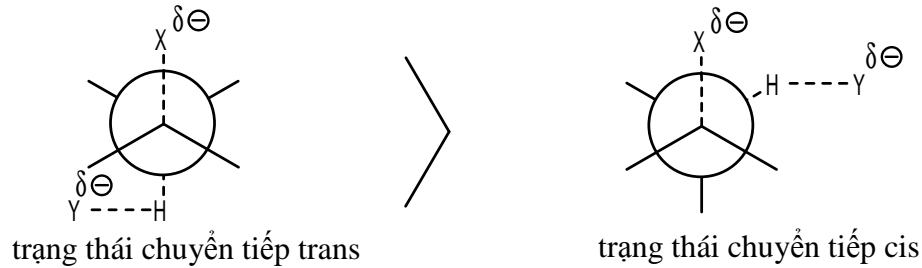
Thực tế, khi tách HBr từ cis-dibrometylen trong dung dịch kiềm – etanol vận tốc tách lớn gấp 135 lần so với phản ứng tương tự của trans-dibrometylen.

Thực tế, khi tách HBr từ cis-dibrometylen trong dung dịch kiềm-etanol, vận tốc tách lớn gấp 135 lần so với phản ứng tương tự của trans-dibrometylen.

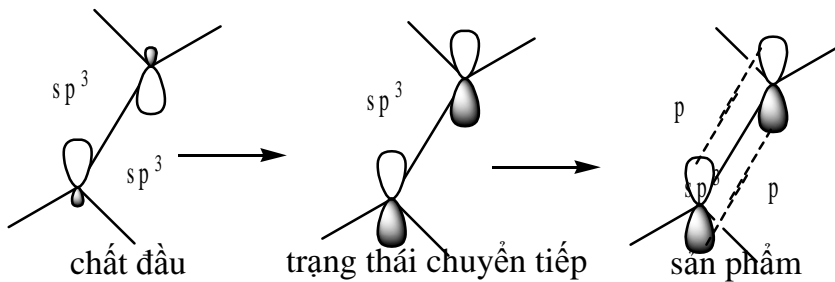


Những sự kiện kể trên chứng tỏ phản ứng E2 xảy ra theo kiểu trans. Tính đặc thù lập thể này có nhiều nguyên nhân:

-Nếu so sánh năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp thì trạng thái ứng với sự tách kiểu trans ổn định hơn trạng thái ứng với sự tách kiểu cis vì không có sự đẩy nhau giữa các nhóm C . . H . . Y^{δ-} và C . . X^{δ-}.



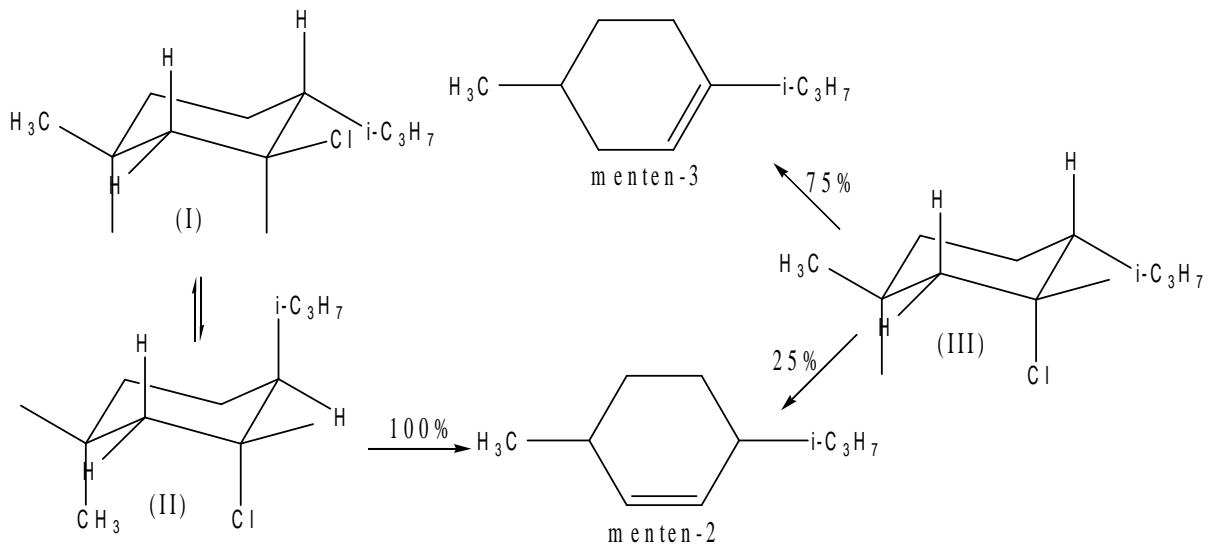
- Sự tạo thành các orbital π sẽ thuận lợi hơn, nếu phản ứng tách xảy ra theo kiểu trans. Thật vậy, ở trạng thái chuyển tiếp bắt đầu hình thành nối đôi, orbital π của nối đôi này sinh ra bằng cách xen phủ các orbital vốn là sp^2 ở nguyên tử cacbon trong phân tử chất đầu. Cho nên sự xen phủ đó sẽ thuận lợi hơn nếu các nhóm bị tách ở vị trí trans đối với nhau vì khi ấy các orbital sp^3 ở trên một mặt phẳng.



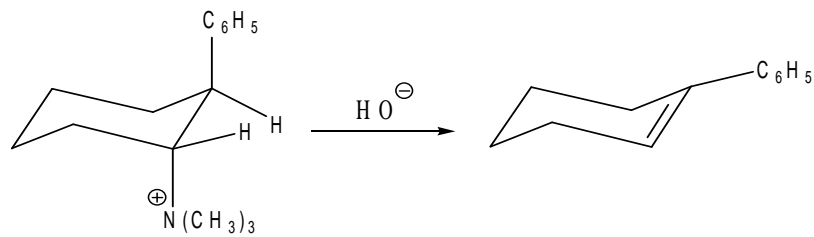
Ta có thể phát biểu một quy luật chung như sau: sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi nào bốn trung tâm tham gia phản ứng (H—C—C—X) nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí trans (hay anti) đối với nhau.

Tuy nhiên, quy luật tách kiểu trans chỉ áp dụng được cho các hình thể (cấu dạng) có những nhóm bị tách ở vị trí trans kiểu trục (axial). Các hình thể kiểu trans có những nhóm bị tách ở vị trí biên (equatorial) không tham gia phản ứng tách lưỡng phân tử vì bốn trung tâm H—C—C—X không nằm trong một mặt phẳng.

Để minh họa quy luật vừa nêu trên, ta xét phản ứng tách của clorua mentyl và clorua neomentyl. Clorua mentyl có hai hình thể ghé trong đó I tương đối bền hơn, còn đối với clorua neomentyl hình thể bền là III. Phản ứng tách của clorua neomentyl chỉ tạo ra một anken là menten-2 và xảy ra với vận tốc rất chậm. Vì để thoả mãn điều kiện tách lưỡng phân tử phải chuyển cân bằng từ dạng I sang dạng II ít bền hơn. Đối với clorua neomentyl, nguyên tử clo có thể bị tách cùng với nguyên tử hydro ở C₂ hoặc C₄ tạo ra hỗn hợp hai anken, trong đó menten-3 chiếm tỷ lệ cao hơn (theo quy tắt Zaixep) và phản ứng tách có vận tốc tương đối lớn vì III là dạng bền đồng thời thoả mãn điều kiện của quy luật tách kiểu trans.

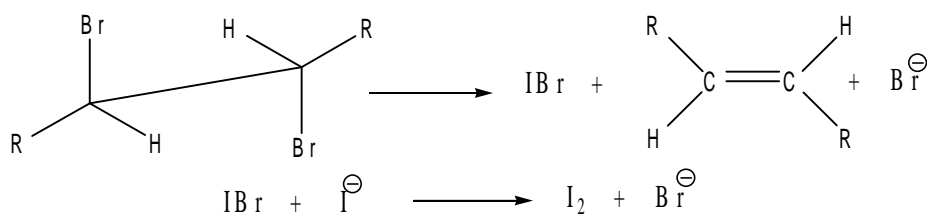


Sự ưu tiên tách theo kiểu trans trong phản ứng E2 là quy luật có ngoại lệ. Ví dụ, phản ứng E2 của hydroxit trans-2-phenylcyclohexen tức là tách theo kiểu cis.



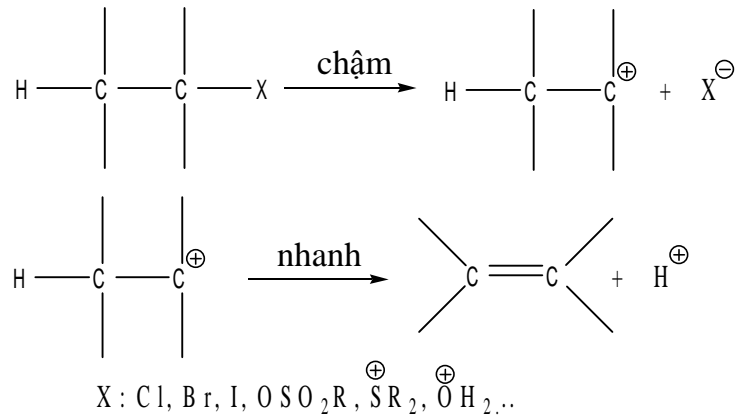
Nguyên nhân của trường hợp ngoại lệ này là ảnh hưởng của gốc phenyl làm cho nguyên tử β -hydro trở nên hoạt động.

Những phản ứng debrom hoá các dẫn xuất 1,2-dibrom bằng anion iot cũng chạy theo kiểu trans:

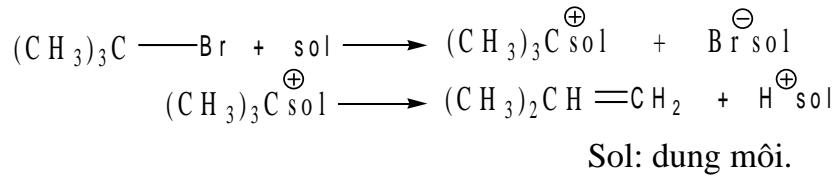


b) Cơ chế E1

Cơ chế phản ứng tách đơn phân tử E1 tương tự cơ chế đơn phân tử $\text{S}_{\text{N}}1$ về giai đoạn chậm tạo ra cacbocation, nhưng ở giai đoạn sau thì khác của phản ứng. Trong phản ứng E1 cacbocation tách proton tạo ra sản phẩm chưa no.



Trong các giai đoạn phản ứng trên, dung môi giữ vai trò solvat hoá rất quan trọng. Ví dụ: có thể mô tả phản ứng tách của bromua t-butyl như sau:



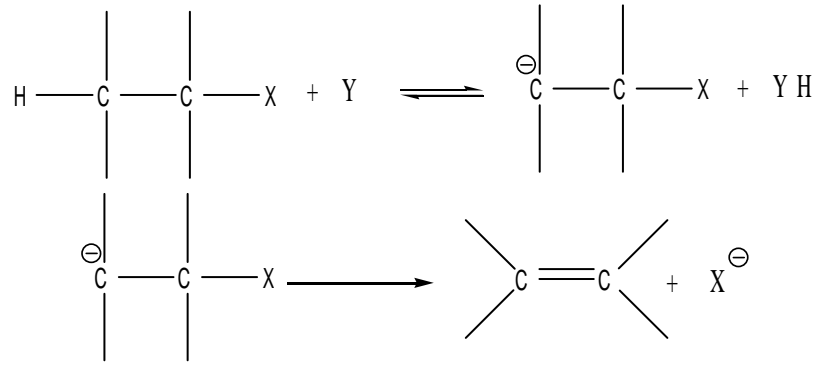
Vận tốc của phản ứng E1 chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng chứ không phụ thuộc vào nồng độ của tác nhân nucleophilin: trong ví dụ trên $v \approx [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$. Những yếu tố làm thuận lợi cho phản ứng S_N1 nói chung cũng làm thuận lợi cho phản ứng E1.

Về phương diện hoá lập thể, các phản ứng E1 trong dung dịch không có tính đặc thù như phản ứng E2 vì cacbocation trung gian sinh ra có cấu trúc phẳng hoặc gần như phẳng, do đó sự tách không phụ thuộc vào cấu hình phân tử ban đầu. Tuy vậy, nếu nhóm X chưa rời khỏi nguyên tử cacbon mang điện dương một khoảng cách đủ xa mà đã xảy ra sự tách proton hoặc nếu trong phản ứng chỉ tạo ra những cặp ion trung gian [R⁺X⁻] thì sự tách theo kiểu trans sẽ chiếm ưu thế hơn.

Trong thực tế, ở những điều kiện của phản ứng E1, từ hai đồng phân cis trans của 1-metyl-2-cloxylohexan đều tạo ra 1-metylxyclohexen là chính, cùng với 3-metylxyclohexen nhưng từ đồng phân cis (tách kiểu trans) tỷ lệ 1-metylxyclohexen cao hơn.

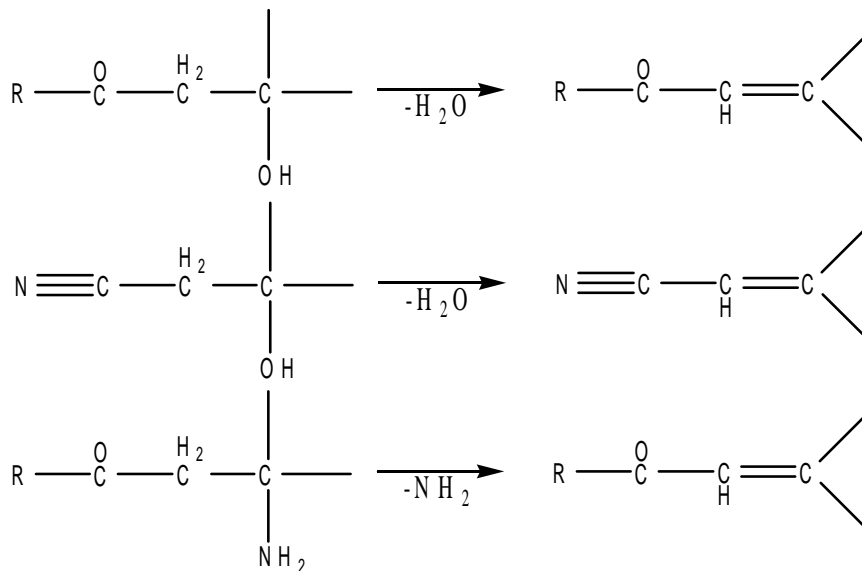
c) Cơ chế E1cb

Theo cơ chế E1, nhóm X bị tách trước proton. Trong cơ chế E2, nhóm X và hydro bị tách đồng thời. Có một cơ chế thứ ba nữa: đầu tiên, hydro bị tách bởi bazơ tạo ra cacbanion, sau đó đến lượt X tách ra tạo thành sản phẩm chưa no:



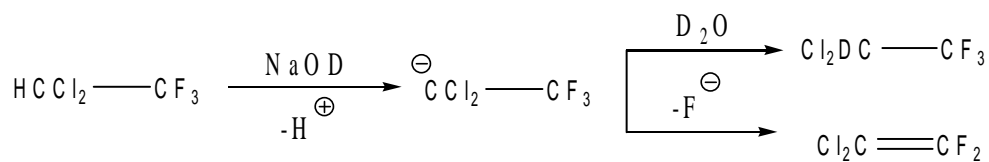
Quá trình hai giai đoạn trên được gọi là cơ chế E1cb hay cơ chế cacbanion.

Cơ chế E1cb chỉ xảy ra dễ dàng khi X kém hoạt động còn β -H rất linh động (thí dụ: $\text{CHCl}_2\text{—CF}_3$, $\text{NCCH}_2\text{COHR}_2, \dots$), Y⁻ là bazơ mạnh (HO^- , $\text{RO}^- \dots$). Và cacbanion sinh ra được ổn định nhờ ảnh hưởng của những nhóm hút electron mạnh. Đó là trường hợp của các phản ứng đêhydrat hoá β -hydroxyketon, β -hydroxynitrin, deamin hoá (tách NH_3 hoặc amin), β -aminoketon v.v...



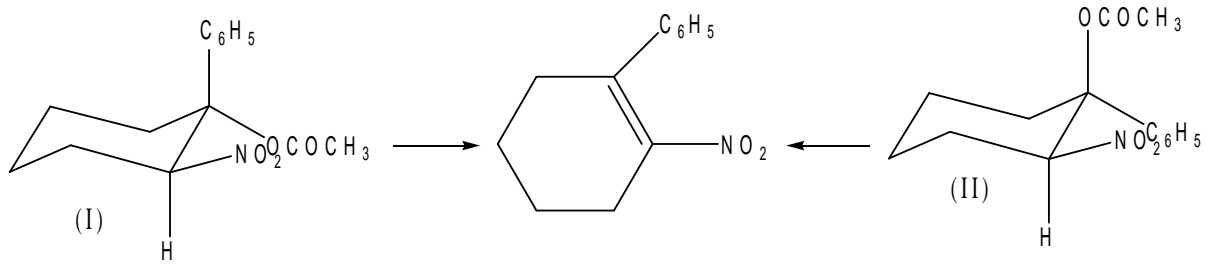
Về mặt hoá lập thể E1cb không có tính đặc thù.

Sự xuất hiện cacbanion như một sản phẩm trung gian được xác minh bằng phản ứng trao đổi đồng vị giữa 1,1-diclo-2,2,2-trifloetan với D_2O . Vận tốc trao đổi đồng vị lớn hơn vận tốc tách:

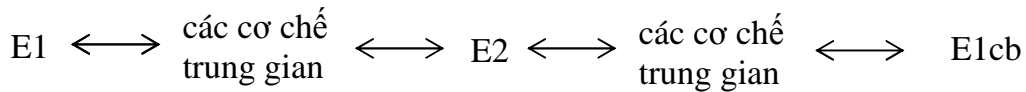


Mặt khác, khảo sát sự tách CH_3COOH từ 2-phenyl-2-axetoxy-1-nitrocyclohexan người ta thấy đồng phân I phản ứng nhanh hơn đồng phân II tới bốn lần (nếu theo cơ

chế E2 thì II dễ bị tách hơn I) và thông số ρ về ảnh hưởng của nhóm thế ở gốc phenyl trong phương trình Hammett có giá trị dương, điều đó phù hợp với cơ chế cacbanion:

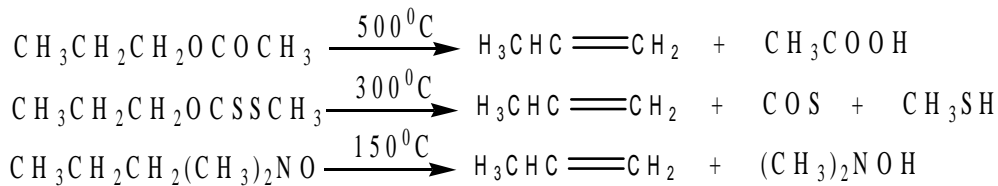


Cơ chế E1cb và các cơ chế E1, E2 chỉ là ba trường hợp điển hình trong một dãy liên tục các cơ chế tách nucleophin:

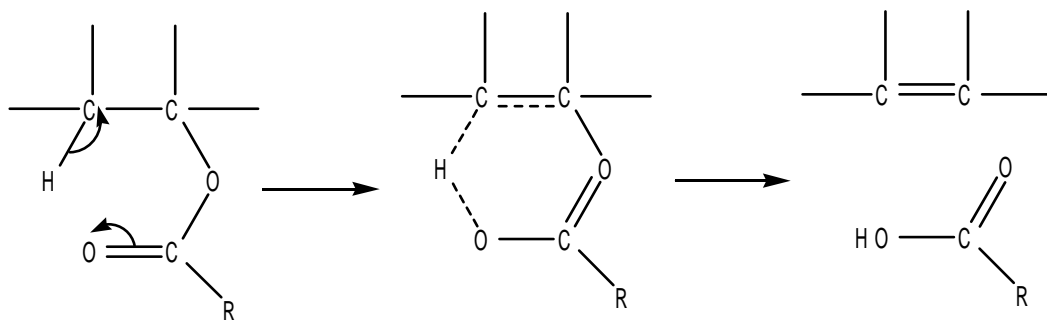


d) Cơ chế E_i

Cơ chế E_i thường gặp trong các phản ứng nhiệt phân ankyl axetat (tạo ra anken và CH₃COOH), ankyl xantogenat (tạo anken, CH₃SH và COS), oxit amin bậc 3 (tạo anken và hydroxylamin)... Ví dụ:



Phản ứng E_i là phản ứng một giai đoạn, đi qua trung tâm chuyển tiếp vòng kiểu pericyclic. Ví dụ:



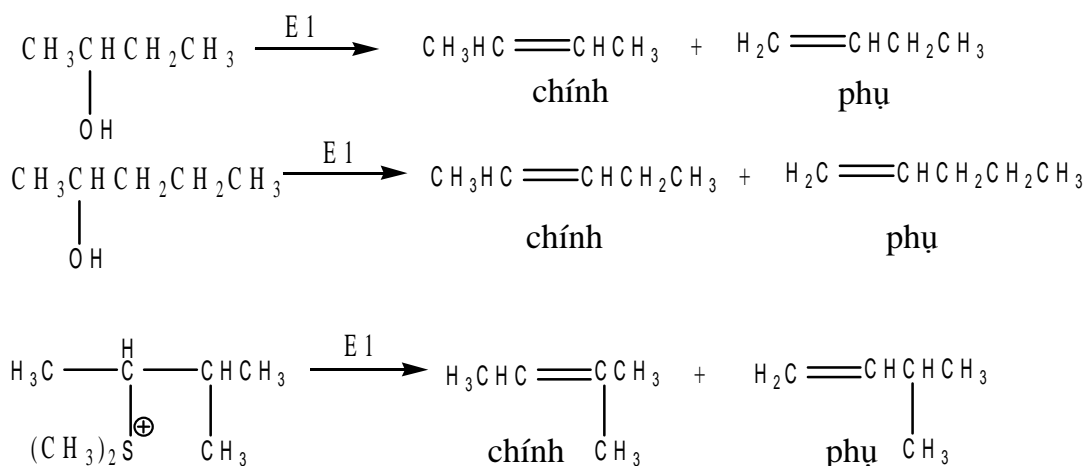
2) Các quy tắc về hướng tách

a) Quy tắc về hướng tách β -H

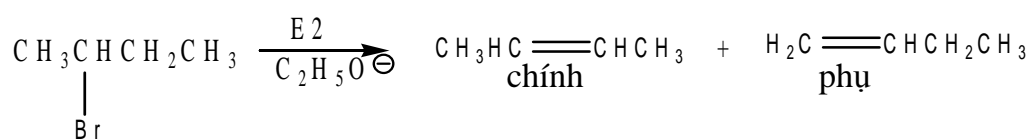
Đối với các dẫn xuất bậc một, nguyên tử β -hydro chỉ có mặt ở một nguyên tử cacbon. Vì vậy, nếu không xảy ra sự chuyển vị thì phản ứng tách chỉ cho anken - 1 là sản phẩm duy nhất. Ví dụ: $C_6H_5CH_2CH_2Br$ chỉ có thể cho $C_6H_5CH=CH_2$.

Đối với các dẫn xuất bậc 2 và bậc 3 thì không như vậy, ở đây có khả năng hình thành đồng thời hai hoặc ba sản phẩm. Ví dụ: sec-butyl có thể tạo ra buten-1 và buten-2, trong số đó có một sản phẩm chính. Trong những trường hợp như vậy, có một số quy tắt cho phép xác định sản phẩm chính, có nghĩa là xác định hướng của phản ứng tách. Các quy tắt đó là:

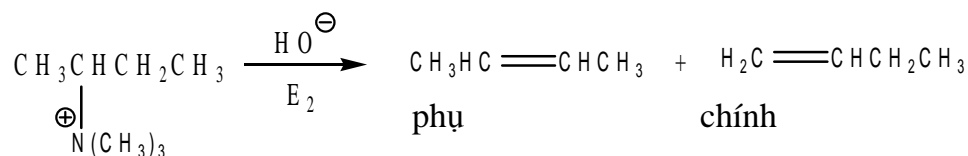
- Trong các phản ứng theo cơ chế Electron, nhóm X bị tách ra cùng với nguyên tử β -hydro ở cacbon bậc cao nhất và tạo ra nối đôi có nhiều nhóm thế nhất. Quy tắt này được gọi là quy tắt Zaixep. Ví dụ:

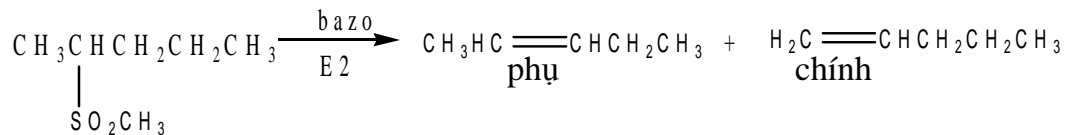


- Nếu X là một nhóm thế không mang điện tích như Cl, Br, I... và không có sự ăn ngữ không gian thì phản ứng E2 cũng xảy ra theo hướng như phản ứng E1 nghĩa là X bị tách cùng nguyên tử β -hydro ở cacbon bậc cao nhất (quy tắt Zaixep). Ví dụ:



Trong trường hợp X là nhóm thế mang điện dương và khó bị tách hoặc cồng kềnh như $N^{\oplus}R_3, S^{\oplus}R_2, SO_2R...$ phản ứng tách E2 xảy ra theo hướng trái ngược với quy tắt Zaixep nghĩa là X bị tách cùng với nguyên tử β -hydro ở cacbon bậc thấp hơn (quy tắt Hopman). Như vậy, quy tắt Hopman ngược với quy tắt Zaixep và chủ yếu áp dụng cho phản ứng E2. Ví dụ:





- Trong các phản ứng theo cơ chế E1cb, nhóm X bị tách ra cùng với nguyên tử β -hydro nào có tính axit tương đối cao hơn cả.

- Bất kể phản ứng xảy ra theo cơ chế nào, nếu trong phân tử đã có sẵn nối đôi (C=C hoặc C=O) có thể liên hợp với nối đôi đã sinh ra thì sản phẩm liên hợp thường là sản phẩm chính.

- Bất kể là cơ chế phản ứng nào, tuân theo quy tắc Hopman hay Zaixep, phản ứng tách không xảy ra theo hướng tạo sản phẩm kém bền.

Trong năm quy tắc kể trên, quy tắc Hopman và Zaixep có ý nghĩa quan trọng và phổ biến hơn cả.

b) Ảnh hưởng của cấu tạo đến hướng tách và vận tốc tách

Nếu nhóm X bị tách ở vị trí α , còn proton bị tách ở vị trí β trong phân tử thì các nhóm thế ở những vị trí đó có thể gây nên những ảnh hưởng khác nhau như sau:

- Chúng làm ổn định hay mất ổn định nối đôi đang hình thành (các nhóm ở vị trí α hay β).

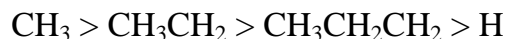
- Chúng làm ổn định hay mất ổn định cacbanion và làm thay đổi tính axit của β -proton (các nhóm ở vị trí β).

- Chúng làm mất ổn định hay ổn định cacbocation sinh ra (chỉ các nhóm ở vị trí α).

- Chúng gây các hiệu ứng không gian (các nhóm ở vị trí α và β).

Hai hiệu ứng thứ nhất và thứ tư có hiệu lực ở cả ba cơ chế tách song hiệu ứng thứ tư có hiệu lực cao nhất ở phản ứng E2. Hiệu ứng thứ hai không có hiệu lực đối với phản ứng E1 còn hiệu ứng thứ ba không có hiệu lực đối với phản ứng E1cb.

Bằng thực nghiệm, vận tốc của phản ứng E2 của các halogenua ankyl bậc một $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế R ở vị trí β theo thứ tự:



Khi đưa một nhóm ankyl vào vị trí β hoặc α của halogenua ankyl bậc hai và bậc ba ta cũng thấy vận tốc phản ứng E2 tăng lên, nhất là khi các nhóm này ở vị trí α . Mặt khác, ta còn thấy sự tách β -proton ở các dẫn xuất bậc hai và bậc ba có thể xảy ra ở phía mạch ankyl ngắn hay phía mạch ankyl dài hơn. Khi ấy vận tốc của phản ứng tách ở phía mạch ankyl dài và hiệu suất của anken tương ứng thường lớn hơn hẳn so với sự tách ở phía mạch ankyl ngắn nghĩa là phản ứng tuân theo quy tắc Zaixep.

Nếu đưa nhóm thế ankyl vào phân tử hợp chất oni, sự biến thiên vận tốc phản ứng E2 sẽ theo chiều ngược lại, các nhóm thế ankyl ở vị trí β làm giảm vận tốc phản ứng, khi ấy, vận tốc E2 ở mạch dài giảm rất nhanh và phản ứng tuân theo quy tắc Hopman.

Vận tốc của phản ứng tách E2 cũng phụ thuộc vào bản chất của nhóm bị tách X. Trong dãy các dẫn xuất halogen vận tốc tách giảm theo thứ tự $I > Br > Cl > F$. Mặt khác, hướng đặc trưng của phản ứng theo quy tắc Zai-xep cũng giảm theo chiều đó đồng thời hướng tạo ra sản phẩm Hopman tăng lên. Ví dụ, khi cho 2-halogenpentan $CH_3CHHalCH_2CH_2CH_3$ tác dụng với etylat natri trong etanol người ta thu được các penten theo tỷ lệ phần trăm như sau:

	I	Br	Cl	F
Penten-2	80	75	64	18
Penten-1	20	25	36	82

Đối với các phản ứng tách E1, khi nghiên cứu ảnh hưởng của các nhóm ankyl ở vị trí β đến phản ứng của dẫn xuất $(RCH_2)_2CHBr$ người ta thấy vận tốc cũng như hiệu suất anken biến thiên thứ tự sau:



Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm ankyl ở các dẫn xuất bậc ba $RCH_2CBr(CH_3)_2$ ta cũng thấy quy luật như trên. Trong trường hợp đó, β -hydro bị tách từ mạch ngắn (CH_3) hay mạch dài (RCH_2) . Hiệu suất anken và vận tốc tách ở mạch dài lớn hơn nhiều so với mạch ngắn, phù hợp với quy tắc Zai-xep.

Phản ứng E1 của các hợp chất oni cũng tuân theo quy luật tương tự dẫn xuất halogen nghĩa là các nhóm ankyl ở vị trí β làm tăng vận tốc và hiệu suất anken. Mặt khác, phản ứng cũng tuân theo quy tắc Zai-xep.

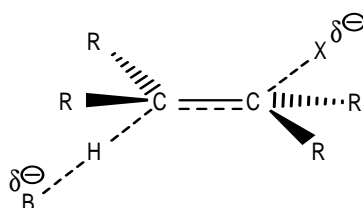
Những điều trên cho thấy hướng của phản ứng tách ngoài phụ thuộc vào đặc điểm cơ chế còn phụ thuộc vào các yếu tố cấu tạo.

c) Cơ sở lý thuyết của quy tắc tách

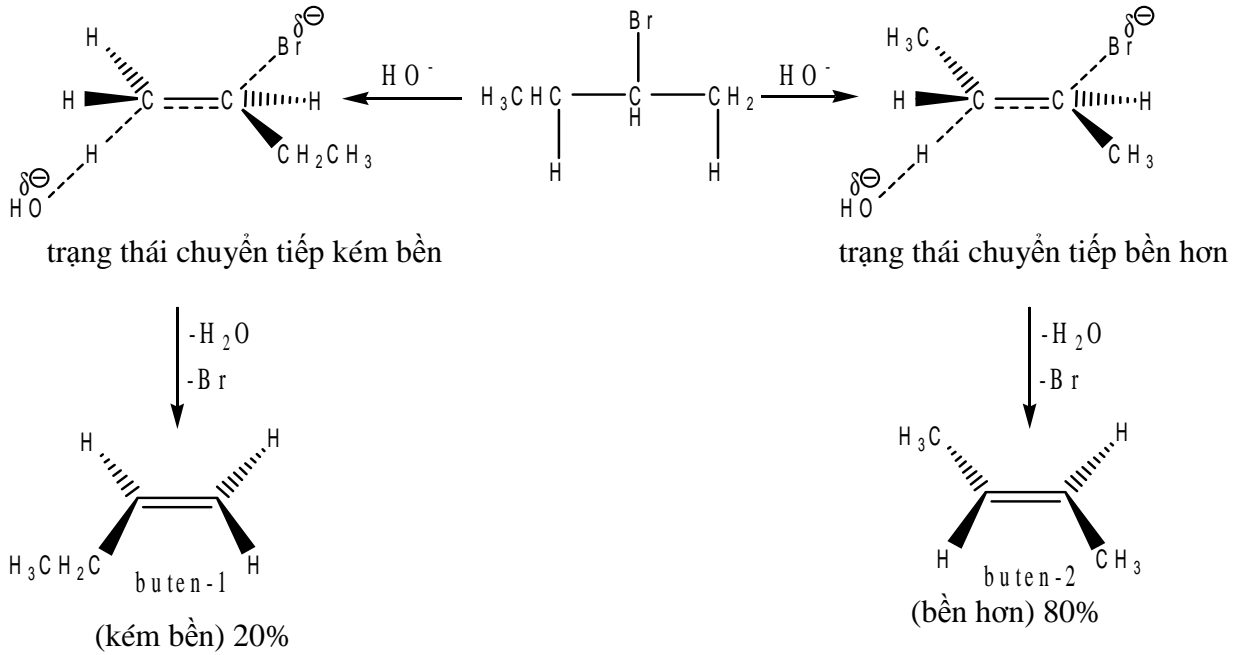
Trong phản ứng tách nucleophin, sự ưu tiên tạo thành một anken đồng phân nào đó (theo quy tắc Zai-xep hay quy tắc Hopman) không phải do sự đồng phân hoá anken gây nên vì trong điều kiện phản ứng tách không đủ để gây nên. Yếu tố cơ bản chi phối hướng của phản ứng tách là các yếu tố động học.

- Quy tắc Zai-xep trong phản ứng E2

Để giải thích quy tắc Zai-xep người ta thường dựa vào ảnh hưởng khác nhau của các nhóm thế ở các vị trí α và β đến độ ổn định của trạng thái chuyển tiếp cũng như độ bền của anken. Trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng E2 của các dẫn xuất halogen (X-Cl, Br, I) và nhiều dẫn xuất RX khác, có cấu tạo:



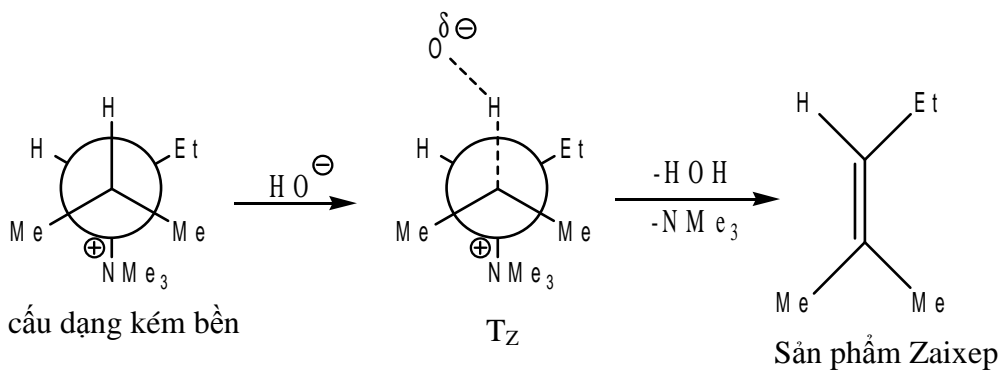
Nếu R là nhóm ankyt có hiệu ứng siêu liên hợp thì độ ổn định của trạng thái chuyển tiếp cũng như độ bền của anken tương ứng sẽ cao hơn so với trường hợp R là hydro. Theo quy luật chung, phản ứng sẽ ưu tiên xảy ra theo hướng nào có trạng thái chuyển tiếp ổn định hơn và sản phẩm cũng bền hơn. Ví dụ: có phản ứng dehydrobrom hoá 2-brombutan trong dung dịch kiềm-ethanol.

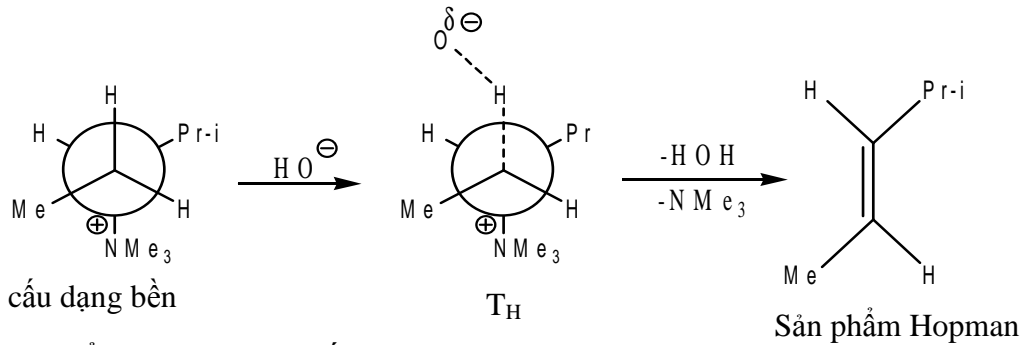


Nhìn vào sơ đồ cơ chế và giản đồ năng lượng, trung tâm chuyển tiếp theo quy tắc Zaitsev ổn định hơn trung tâm chuyển tiếp theo quy tắc Hofmann nhờ vào hiệu ứng siêu liên hợp của hai nhóm methyl nên phản ứng diễn ra ưu tiên theo quy tắc Zaitsev. Về mặt năng lượng buten-2 sinh ra cũng bền hơn buten-1.

- Quy tắc Hofmann trong phản ứng E2

Vì kích thước của các nhóm R_3N^+ , R_2S^+ v.v... rất lớn nên cấu dạng tách anti (trans) theo quy tắc Zaitsev không bền bằng cấu dạng để tách anti theo quy tắc Hofmann. Mặt khác trung tâm chuyển tiếp T_Z cũng không ổn định bằng trung tâm chuyển tiếp T_H . Vì vậy, phản ứng diễn ra ưu tiên theo quy tắc Hofmann.

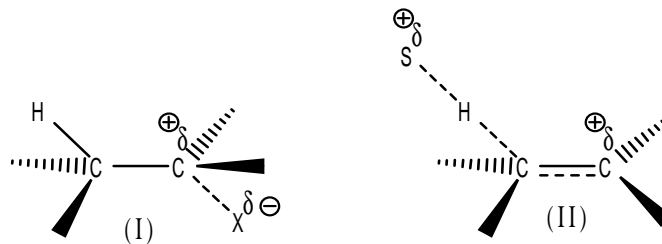




Cũng có thể giải thích quy tắc Hofman dựa theo hiệu ứng electron của nhóm thế ở trung tâm chuyển tiếp.

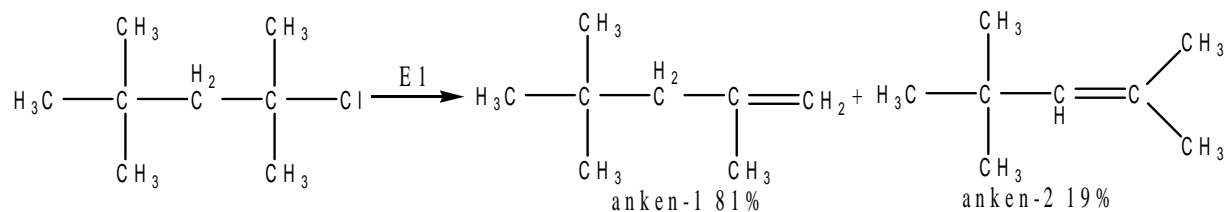
- Quy tắc Zaitsev trong phản ứng E1

Phản ứng E1 của mọi dẫn xuất RX dù hướng tách theo quy tắc Zaitsev hay theo quy tắc Hofman cũng sinh ra một cacbocation trung gian. Như vậy, yếu tố quyết định hướng tách không phải là trạng thái chuyển tiếp I (của bước tạo thành cacbocation) mà là trạng thái chuyển tiếp II (của bước chuyển hoá cacbocation thành sản phẩm tách) và độ bền tương đối của sản phẩm tách.



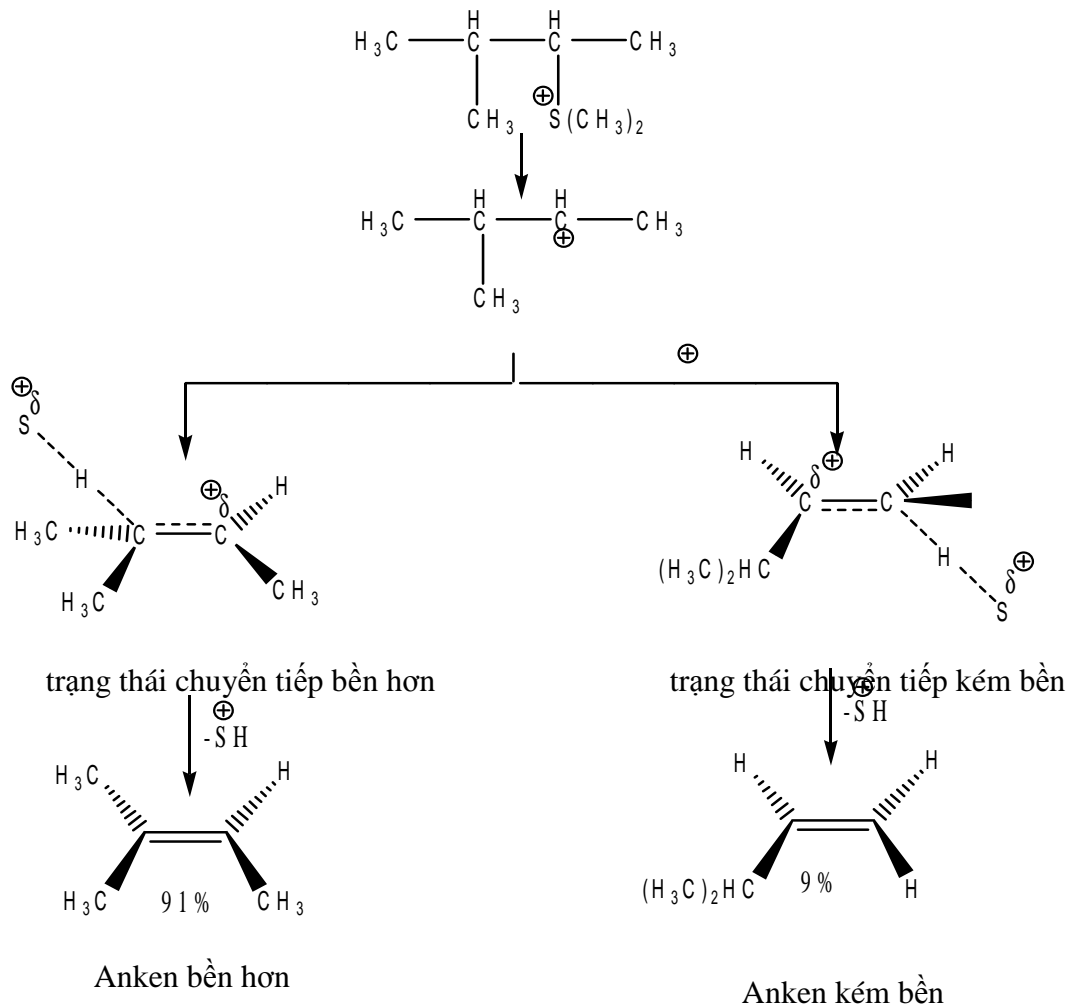
Xét độ bền tương đối của các trạng thái chuyển tiếp cũng như độ bền của các sản phẩm ta đều thấy phản ứng phải xảy ra theo quy tắc Zaitsev.

Tuy vậy, quy tắc Zaitsev có thể bị vi phạm vì các lý do về không gian. Ví dụ, phản ứng E1 của 2,4,4-trimetyl-2-clopentan tạo ra anken-1 là chính:



Nguyên nhân làm cho phản ứng trên ưu tiên tạo ra anken-1 có thể là sự án ngữ không gian của các nhóm methyl trong bước tách proton ra khỏi cacbocation trung gian và quan trọng hơn nữa là anken-2 kém bền hơn so với anken-1.

Ví dụ: phản ứng tách $(CH_3)_2CHCH(CH_3)-S^+(CH_3)_2$ trong etanol-nước (S là dung môi).



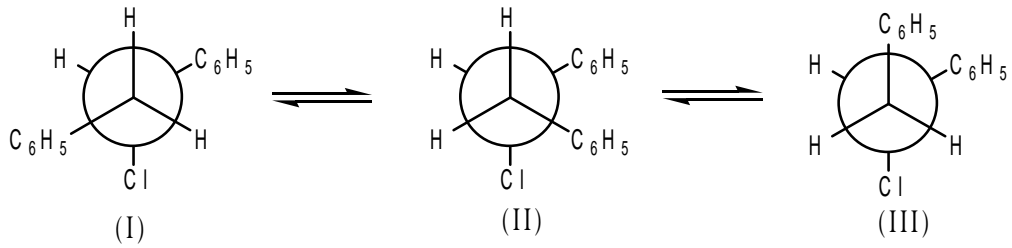
Trong ví dụ trên, trung tâm chuyển tiếp T_Z (của giai đoạn tách proton) ổn định hơn trung tâm chuyển tiếp T_H. Sản phẩm tách theo quy tắc Zaitsev cũng bền hơn sản phẩm theo quy tắc Hofmann. Vì thế mọi phản ứng E1 nói chung đều theo quy tắc Zaitsev.

- Tỷ lệ hai đồng phân cis-trans trong sản phẩm tách

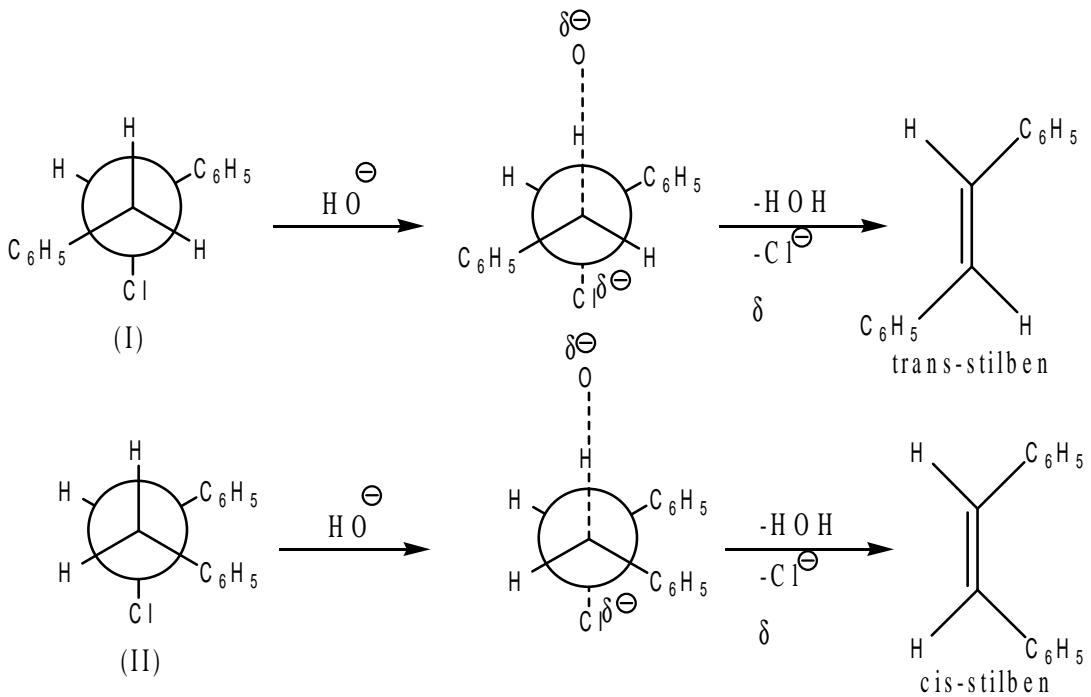
Khi tách HX từ CH₃-CXR₁R₂ hoặc R₁R₂CH-CXR₃R₄, anken sinh ra không có đồng phân cis-trans nhưng từ R₁R₂CH-CXR₃R₄ và R₁CH₂-CXR₂R₃ có thể tạo ra những đồng phân trans và cis tương ứng.

Phản ứng E2 xảy ra theo kiểu trans, trong trường hợp này yếu tố hình thể có ý nghĩa quyết định. Các phản ứng E2 thường sinh ra (Electron)-anken vì phản ứng này diễn ra với cấu dạng anti (cho đồng phân Electron) thuận lợi hơn với cấu dạng syn (cho đồng phân Z) xét về độ bền của các cấu dạng đầu cũng như của các trung tâm chuyển tiếp tương ứng.

Ví dụ: có phản ứng dehydroclo hoá 1-clo-1,2-diphenyletan. Dẫn xuất clo này có 3 hình thể xen kẽ, trong số đó chỉ các hình thể I và II mới có H và Cl ở vị trí anti đối nhau.

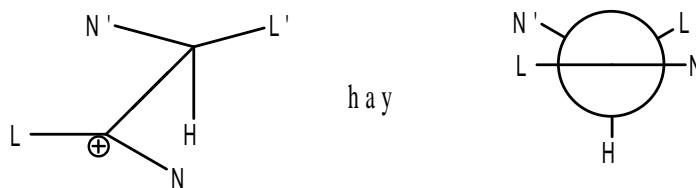


Khi có tác dụng của bazơ, I sẽ bị dehydroclo hoá thành trans-stilben còn II sẽ tạo ra cis-stilben:



Giản đồ năng lượng của hai quá trình trên được trình bày ở hình sau. So sánh các giản đồ đó, nhất là so sánh các năng lượng hoạt hoá ta thấy hướng tạo thành trans-stilben thuận lợi hơn hướng tạo thành cis-stilben. Thực nghiệm đã xác nhận lập luận trên là đúng.

Đối với các phản ứng E1, nếu cacbocation trung gian sinh ra tự quay tự do được thì bất kể hai dạng hình học của chất đầu như thế nào, trạng thái bền của ion cũng sẽ là trạng thái mà trong đó nhóm lớn hơn của cặp nhóm thế L-N sẽ đối diện với nhóm nhỏ hơn của cặp nhóm thế L'-N' (L: lớn, N: nhỏ).



Từ trạng thái bền đó sẽ sinh ra anken tương ứng.

Mặt khác, nếu cacbocation không hoàn toàn tự do thì phản ứng có khuynh hướng tương tự phản ứng E2. Ngoài ra, nếu có mặt nhóm gây hiệu ứng k_e thì nhóm đó có thể ảnh hưởng đến tỷ lệ của các sản phẩm cis-trans-anken.

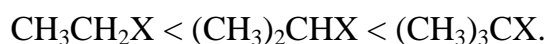
3) Những yếu tố ảnh hưởng đến quan hệ giữa các phản ứng tách và thế nucleophin

Các phản ứng tách và thế nucleophin ở nguyên tử cacbon no thường xảy ra song song. Tùy điều kiện cụ thể mà một phản ứng nào đó chiếm ưu thế hơn. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến mối quan hệ đó.

a) Ảnh hưởng về cấu tạo của chất phản ứng

- Phản ứng lưỡng phân tử

Trong điều kiện phản ứng lưỡng phân tử, khi bậc của gốc hidrocacbon tăng lên thì vận tốc của phản ứng S_N2 giảm trong khi đó vận tốc của phản ứng E2 lại tăng. Như vậy, khi tăng bậc của gốc hidrocacbon hiệu suất tạo ra anken sẽ tăng. Cụ thể:



Ví dụ: khi tác dụng với etylat natri trong etanol, bromua etyl cho ta sản phẩm chủ yếu là dietyl ete và chỉ 1% etylen. Trái lại, bromua t-butyl cho ta sản phẩm chính là izobutylen, còn bromua izopropyl lại tạo ra propylen và etyl i-propyl ete theo tỷ lệ 3:1.

- Phản ứng đơn phân tử:

Đối với các quá trình đơn phân tử, giai đoạn quyết định tỷ lệ giữa các sản phẩm thế và tách là giai đoạn nhanh không quyết định tốc độ của cả quá trình. Vì thế, khó mà thấy được mối quan hệ giữa vận tốc của phản ứng S_N1 và phản ứng E1.

Khi mức độ căng kềm ở R tăng lên, tỷ lệ sản phẩm E1/S_N1 sẽ tăng. Một trong những nguyên nhân quan trọng ở đây là ảnh hưởng không gian. Ta biết rằng góc hoá trị ở cacbocation là 120⁰, góc đó lớn hơn góc hoá trị ở hợp chất no ban đầu (109⁰). Như vậy, sự tạo thành cacbocation là thuận lợi về mặt không gian. Khi chuyển cacbocation thành anken vẫn còn sự thuận lợi đó nhưng nếu chuyển thành sản phẩm thế thì các góc bị thu nhỏ lại làm cho sự đẩy nhau giữa các nhóm thế tăng lên do đó chiều hướng thế là khó khăn hơn.

Bản chất của nhóm X bị tách nói chung không ảnh hưởng đến sự cạnh tranh giữa hai phản ứng E1 và S_N1. Tuy vậy, trong điều kiện phản ứng lưỡng phân tử tỷ lệ S_N2/E2 biến đổi chút ít theo bản chất của halogen. Nếu X là Ots phản ứng thế thường chiếm ưu thế. Ví dụ: n-C₁₈H₃₇Br tác dụng với t-C₄H₉OK cho 85% là sản phẩm tách trong khi đó n-C₁₈H₃₇Ots lại cho 99% là sản phẩm thế. Ngoài ra, những nhóm X mang điện dương cho sản phẩm tách nhiều hơn.

b) Ảnh hưởng về nồng độ và bản chất của tác nhân

- Phản ứng lưỡng phân tử

+ Cả hai phản ứng đều phụ thuộc nồng độ Y⁻, E2 phụ thuộc vào lực bazơ của Y⁻, còn S_N2 lại phụ thuộc vào lực nucleophin. Cho nên nếu chọn bazơ yếu mà có tính nucleophin mạnh như I⁻ ta dễ dàng tăng hiệu suất sản phẩm thế và ngược lại.

+ Cả hai phản ứng đều chịu ảnh hưởng không gian của Y^- , song ảnh hưởng đó đối với S_N2 lớn hơn rất nhiều so với E2. Vì vậy, chọn Y^- càng rộng thì ví dụ ethyldiisopropylamin có thể không chế chỉ cho E2 xảy ra.

- Phản ứng đơn phân tử:

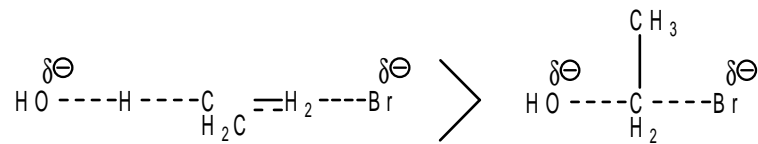
Nói chung, phản ứng đơn phân tử không phụ thuộc vào nồng độ Y^- . Tuy vậy, lực bazơ của Y^- càng lớn thì khả năng tách proton của R^+ càng tăng, do đó tỷ lệ E1/ S_N1 sẽ tăng. Mặt khác, nếu tăng kích thước Y^- , thì khả năng phản ứng S_N1 sẽ giảm rõ rệt, trong khi đó khả năng phản ứng E1 ít thay đổi. Vì vậy, chọn Y^- rất rộng, ví dụ 2,6-di-t-butyl-pyridin có thể không chế chỉ cho E1 xảy ra.

c) Dung môi

Nguyên tắc chung là nếu mức độ tập trung điện tích ở trung tâm chuyển tiếp cao hơn ở trạng thái đầu thì sự tăng độ phân cực của dung môi làm cho phản ứng thuận lợi hơn.

- Phản ứng lưỡng phân tử

Đối với hệ $RHal + HO^-$, ví dụ $CH_3CH_2Br + HO^-$, cả hai trung tâm chuyển tiếp đều có điện tích giải tỏa ra ba nguyên tử ($O...C...Br$), so với hệ đầu, song điện tích ở trung tâm chuyển tiếp của E2 giải tỏa rộng hơn được phân bố trên 5 nguyên tử ($O...H...C...C...Br$)

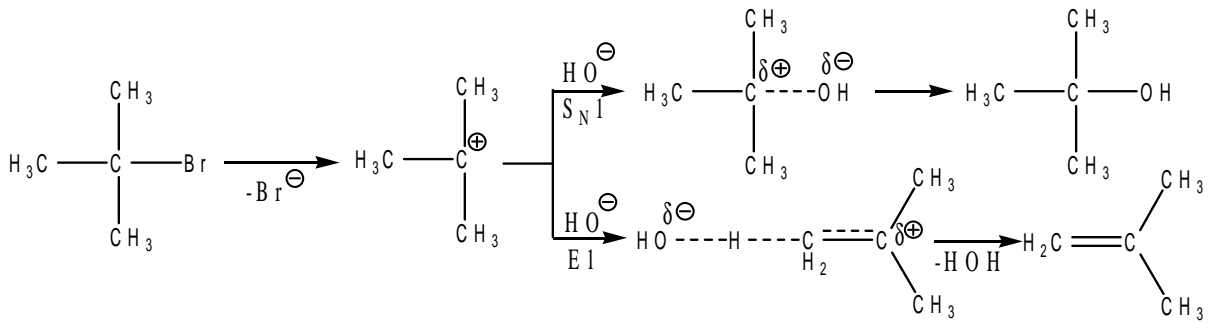


Vì các dung môi phân cực làm ổn định điện tích tâm trung của ion hydroxyl ở hệ đầu hơn là điện tích giải tỏa ở các trạng thái chuyển tiếp, nhất là trạng thái chuyển tiếp E2, cho nên khi tăng độ phân cực của dung môi cả hai phản ứng đều trở nên khó khăn hơn, nhất là phản ứng E2 và tỷ lệ E2/ S_N2 sẽ giảm. Điều này có tính chất tổng quát và được các kết quả thực nghiệm xác minh.

- Phản ứng đơn phân tử.

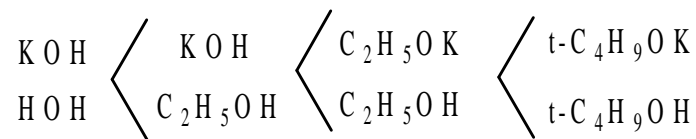
Trong các phản ứng tách của những dẫn xuất với X là nhóm trung hoà, sự tăng độ phân cực của dung môi và tăng lực ion luôn luôn dễ dàng cho các cơ chế E1 và E1cb.

Phản ứng S_N1 cũng chịu ảnh hưởng của dung môi như phản ứng E1 nếu xét giai đoạn tạo ra cacbocation. Nhưng ở giai đoạn sau, ảnh hưởng đó đã không giống nhau. Ví dụ, phản ứng đơn phân tử của bromua t-butyl với ion hydroxyl:



Hệ gồm cacbocation và HO^- cũng như các trạng thái chuyển tiếp đều bị solvat hoá, nhưng các trạng thái chuyển tiếp, nhất là trạng thái chuyển tiếp $\text{E}1$ bị solvat hoá yếu hơn vì điện tích nhỏ và giải toả ra nhiều nguyên tử hơn. Như vậy, tác dụng ổn định bởi dung môi phân cực thể hiện rõ nhất ở hệ các ion ($(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ và HO^-) và kém nhất ở trạng thái chuyển tiếp $\text{E}1$. Nói khác đi, tác dụng kìm hãm sự tạo thành trung tâm chuyển tiếp $\text{E}1$ lớn hơn đối với sự tạo thành trung tâm chuyển tiếp $\text{S}_{\text{N}}1$ cho nên vận tốc và hiệu suất của phản ứng $\text{E}1$ kém phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$.

Do ảnh hưởng khác nhau của dung môi như trên, khi thực hiện phản ứng dehydrohalogen hoá, ngoài việc chọn những bazơ mạnh, người ta dùng những dung môi tương đối ít phân cực. Theo nguyên tắc này, ta có thể xếp một số cặp bazơ-dung môi theo thứ tự tăng dần khả năng dehydrohalogen hoá như sau:



d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Đối với một chất hữu cơ nhất định, hai phản ứng song song và cạnh tranh nhau thường khác nhau về năng lượng hoạt hoá.

Theo phương trình Arrhenius $k = \text{BZe}^{-E_a/\text{RT}}$, ở một nhiệt độ nhất định, năng lượng hoạt hoá càng lớn phản ứng sẽ càng chậm nhưng nếu nhiệt độ tăng vận tốc của phản ứng nào có năng lượng hoạt hoá lớn hơn sẽ tăng nhanh hơn. Cho nên, có thể có những phản ứng ở nhiệt độ phòng thì xảy ra chậm (E_a lớn) nhưng ở nhiệt độ cao lại xảy ra rất nhanh.

Các phản ứng tách và thế nucleophin thuộc loại những phản ứng song song và cạnh tranh nhau. Phản ứng tách thường có năng lượng hoạt hoá lớn hơn phản ứng thế $2 \pm 1 \text{ kcal/mol}$. Ví dụ các phản ứng lưỡng phân tử giữa bromua izopropyl và etylat natri có năng lượng hoạt hoá lần lượt là $\text{S}_{\text{N}}2$: 20,8 kcal/mol; $\text{E}2$: 22,1 kcal/mol.

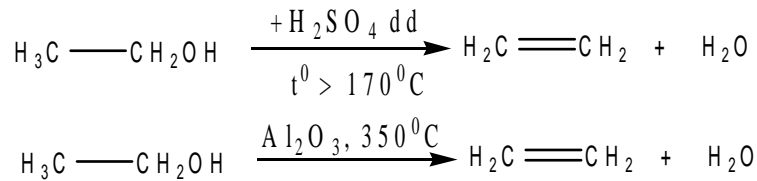
Vì lý do này, khi tăng nhiệt độ phản ứng lên thì tỷ lệ giữa các sản phẩm tách và thế E/S cũng tăng lên tức là tăng hiệu suất anken.

Ví dụ: đun EtOH với axit sunfuric đậm đặc ở nhiệt độ $< 140^\circ\text{C}$ tạo được Et_2O là chính, nâng nhiệt độ lên thì hiệu suất ete giảm, hiệu suất etylen sẽ tăng, tới $> 180^\circ\text{C}$ thì sản phẩm chính là etylen.

2.1.8. Anken tiêu biểu: etilen C_2H_4

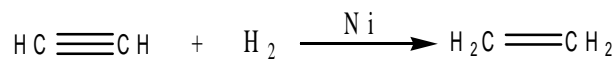
1) Cách điều chế

Trong phòng thí nghiệm, etilen thường được điều chế từ rượu etylic bằng cách dùng H_2SO_4 đặc trong tương lỏng hoặc bằng cách cho hơi rượu đi qua Al_2O_3 ở nhiệt độ cao.



Trong công nghiệp, etilen có thể thu được từ lò khí than cốc và đặc biệt là từ khí crackinh dầu mỏ.

Cũng có thể điều chế etilen bằng cách hydro hoá axetylen có xúc tác:



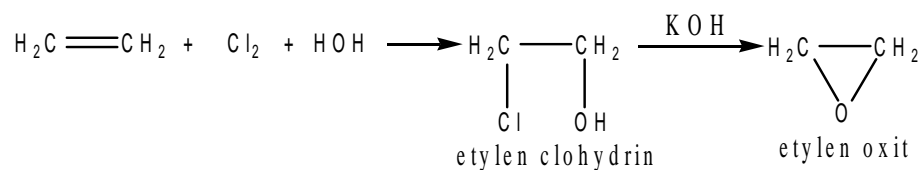
2) Tính chất và ứng dụng

Etylen là một chất khí, hoá lỏng ở -105^0C , không màu, không mùi, không tan trong nước (ở 0^0C , 100 thể tích nước có thể hoà tan được 0,25 thể tích etylen).

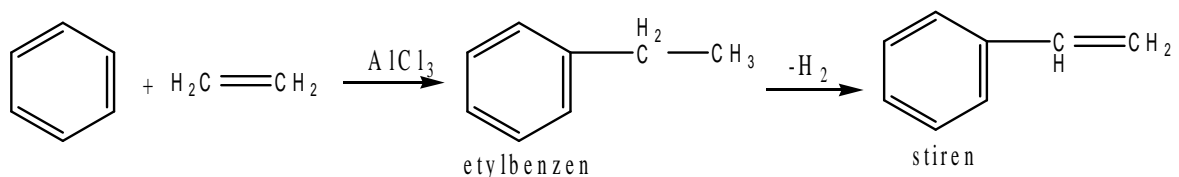
Etylen có tất cả những tính chất hoá học như các anken khác như đã trình bày ở trên. Trong không khí, etylen cháy với ngọn lửa sáng hơn ngọn lửa metan tạo thành CO_2 và H_2O . Hỗn hợp etylen và oxi là hỗn hợp nổ mạnh vì phản ứng đốt cháy tạo nhiều nhiệt. Do đó cũng có thể dùng etylen và oxi để cắt và hàn kim loại như axetylen.

Khi kết hợp với nước, etylen tạo thành rượu etylic. Phản ứng này có thể thực hiện nhờ H_2SO_4 qua sản phẩm trung gian là etylsunfataxit hoặc cũng có thể cộng trực tiếp hơi nước vào etylen nhờ xúc tác (như Al_2O_3) ở nhiệt độ $250-260^0C$ và dưới áp suất 50-80 at.

Tác dụng của etylen với dl clo trong nước sẽ tạo thành etylen clohidrin, từ clohidrin có thể điều chế etylen oxit:



Tác dụng của etylen với benzen có xúc tác $AlCl_3$ sẽ tạo ra etylbenzen, từ chất này ta điều chế ra stiren:

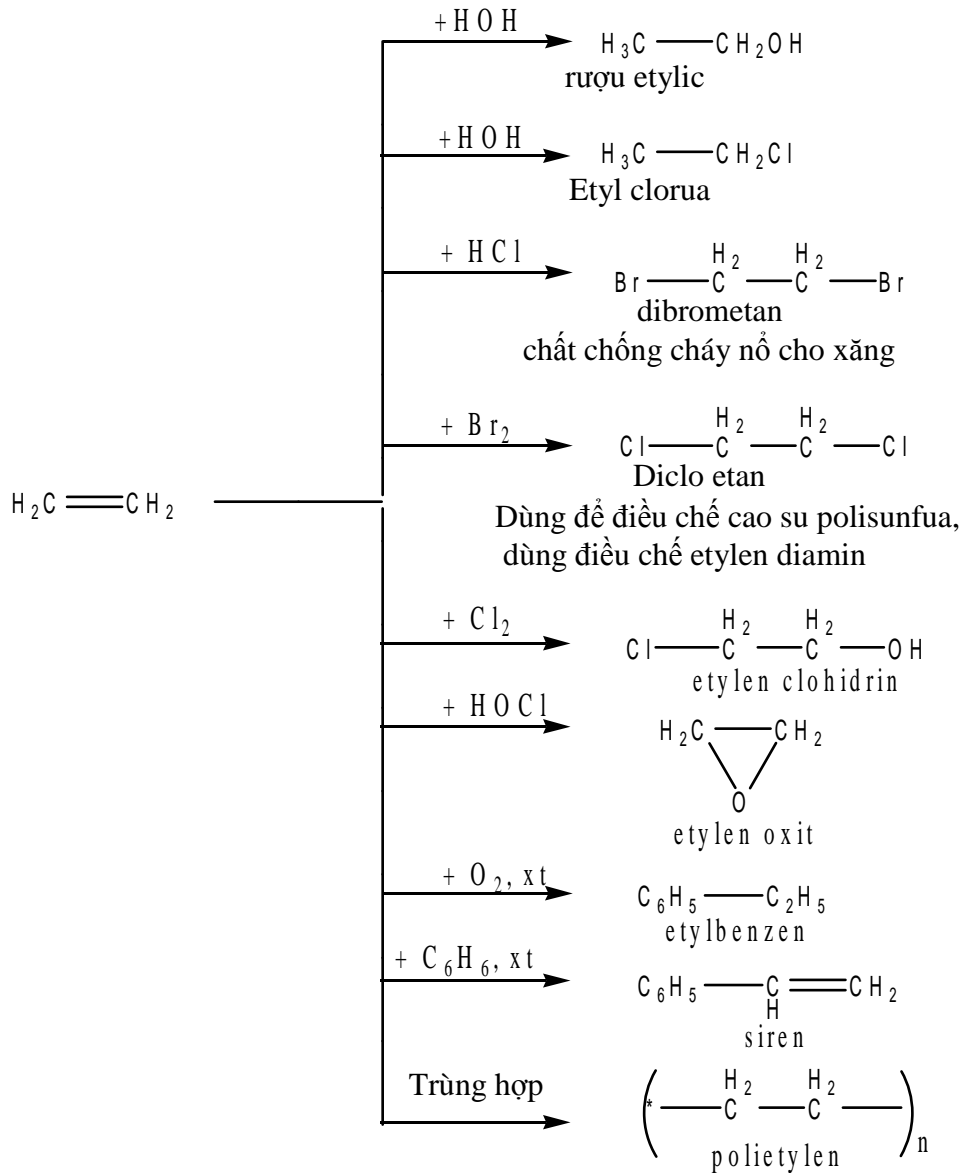


Stiren được dùng để điều chế nhựa cao phân tử polistiren và cao su tổng hợp buna - S.

Etylen trùng hợp tạo thành polietylen cũng là một chất cao phân tử có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống.

Ngoài ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ với rất nhiều sản phẩm quý, etylen còn được dùng để giấm quả xanh vì etylen có tác dụng kích thích sự hoạt động của các men làm quả mau chín.

Có thể tóm tắt các hướng ứng dụng chính của etylen trong sơ đồ sau.



2.2. Ankadien-tecpenoit

2.2.1. Ankadien

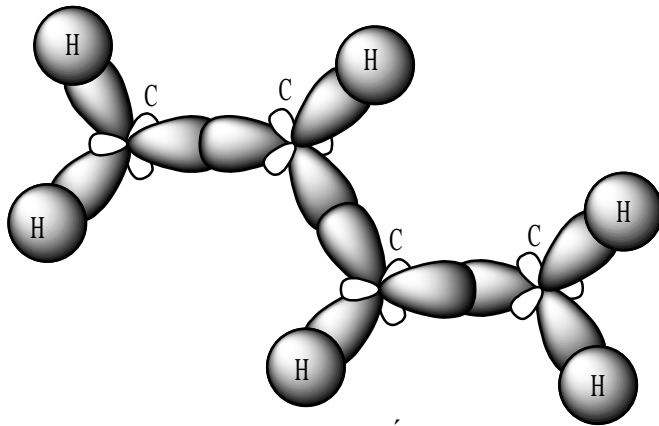
1) Cấu tạo và gọi tên

Các hidrocarbon chưa no chưa nhiều nối đôi trong phân tử gọi chung là polien hoặc poliolefin.

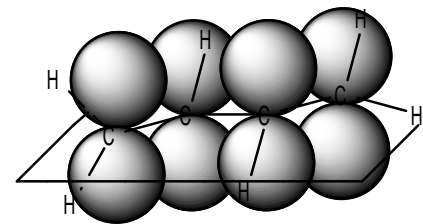
Tùy theo vị trí tương đối của các nối đôi trong mạch cacbon, có thể chia thành ba loại polien chính sau đây:

+ Polien có nối đôi cách biệt:

chúng tăng lên từ ψ_1 đến ψ_4 . Orbital phân tử ψ_1 có năng lượng thấp nhất, có độ bền lớn nhất, phân bố mây electron ở cả bốn nguyên tử cacbon, tăng cường liên kết giữa bốn cacbon. Orbital phân tử ψ_2 có mặt phẳng cắt giữa các nguyên tử C_2 và C_3 , nó tăng cường liên kết giữa $C_1—C_2$ và $C_3—C_4$ làm yếu liên kết $C_2—C_3$. Orbital phân tử ψ_3 có hai mặt phẳng cắt, nó tăng cường liên kết $C_1—C_2$ và $C_3—C_4$. Còn orbital phân tử ψ_4 có các mặt phẳng giữa cắt giữa tất cả bốn nguyên tử cacbon, nó làm yếu tất cả các liên kết C—C.



sự tạo thành liên kết σ
trong phân tử 1,3-butadien



sự xen phủ các orbital trong
phân tử 1,3-butadien

Ở trạng thái cơ bản, phân tử 1,3-butadien tồn tại với hai loại orbital phân tử ψ_1 , ψ_2 bền vững hơn cả, các orbital này xác định cấu tạo electron của phân tử. Các orbital có năng lượng cao (ψ_3 , ψ_4) chỉ có electron trong các phân tử ở trạng thái kích thích.

Thực tế, mật độ electron π là lớn nhất giữa các liên kết $C_1—C_2$ và $C_3—C_4$, còn liên kết $C_2—C_3$ không phải hoàn toàn là liên kết đơn σ , nó có một mật độ electron π nhất định nên nó có đặc tính yếu của liên kết đôi.

Bằng phương pháp vật lý hiện đại, người ta đã xác định được độ dài liên kết của các liên kết C—C trong phân tử 1,3-butadien: độ dài liên kết $C_1—C_2$ và $C_3—C_4$ bằng nhau và bằng $1,37\text{Å}$, lớn hơn độ dài liên kết đôi C=C bình thường ($1,34\text{Å}$); còn độ dài liên kết $C_2—C_3$ bằng $1,46\text{Å}$ nhỏ hơn độ dài liên kết đơn C—C bình thường ($1,54\text{Å}$).

Tương tác của các electron π trong hệ các nối đôi liên hợp như trong phân tử 1,3-butadien gọi là liên hợp $\pi-\pi$. Sự liên hợp này làm cho phân tử trở nên bền vững ổn định và san bằng các liên kết.

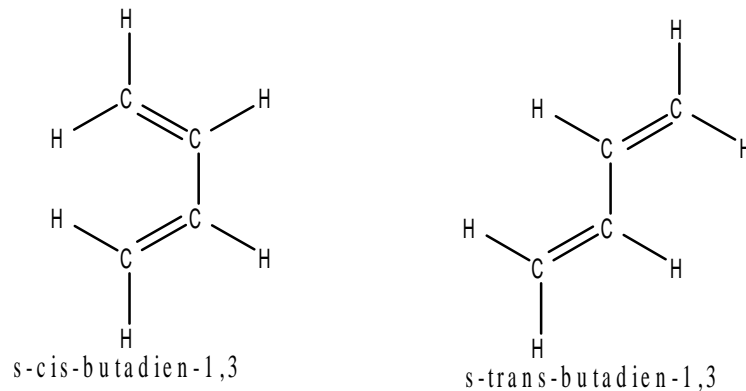
Tuy nhiên, sự liên hợp không phải là nguyên nhân duy nhất làm thay đổi khoảng cách giữa các nhân nguyên tử. Độ dài liên kết còn phụ thuộc vào trạng thái lai hoá của cacbon. Vì vậy, sự ngắn lại của liên kết đơn $C_2—C_3$ trong phân tử butadien do kết quả của hai yếu tố liên hợp và lai hoá.

Sự liên hợp của các liên kết π của phân tử chưa phản ứng, đặc trưng bằng hiệu ứng liên hợp tĩnh. Có thể biểu diễn liên hợp các liên kết π trong 1,3-butadien bằng mũi tên cong hoặc bằng chấm tượng trưng sự san đều các liên kết:



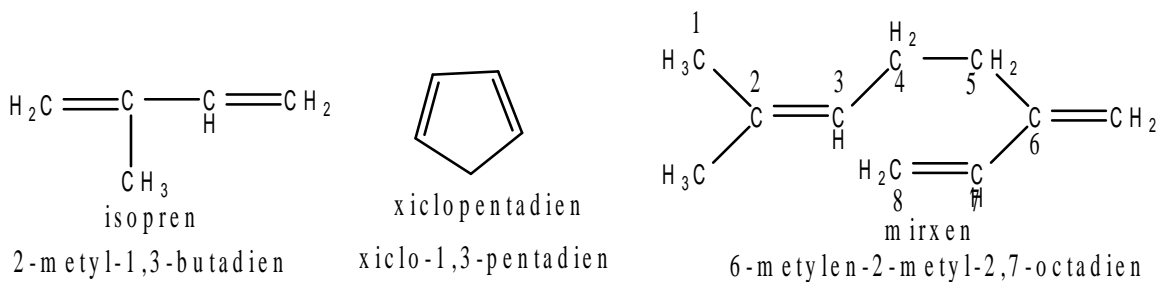
Dưới ảnh hưởng của các tác nhân, sự liên hợp được tăng cường và xuất hiện hiệu ứng liên hợp động (C_d) còn được gọi là hiệu ứng E (electrone). Hiệu ứng liên hợp tĩnh (C_t) còn được kí hiệu bằng hiệu ứng M (hiệu ứng mezome). Bản chất hai loại hiệu ứng này đồng nhất, tuy nhiên hiệu ứng liên hợp động thường có ý nghĩa quan trọng hơn.

Vì liên kết C_2-C_3 có mật độ electron π nhỏ nhất định nên khả năng quay tự do bị hạn chế. Về mặt cấu tạo lập thể, butadien có thể tồn tại dưới các cấu dạng sau đây: s-trans (a) và s-cis (b), trong đó dạng s-trans (a) có năng lượng thấp nhất và bền vững nhất:

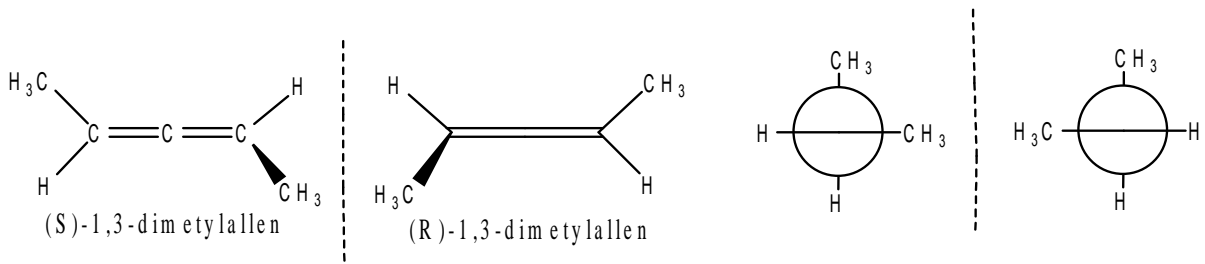


b) Đồng phân và danh pháp

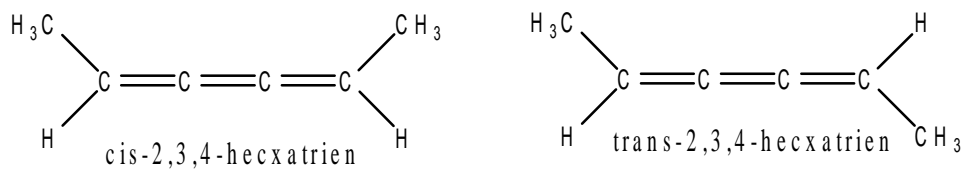
Cách chọn mạch chính đối với polien cũng tuân theo những nguyên tắc giống như đối với anken. Phần nền chỉ tên mạch chính của polien phải thêm chữ a. Ví dụ: prop+a=propa, but+a=buta, pent+a=penta... Vì thế dien được gọi là ankadien, trien được gọi là ankatrien. Số chỉ vị trí nối đôi đặt trước phần nền. Ngoài ra một số tên thông thường vẫn được dùng. Ví dụ:



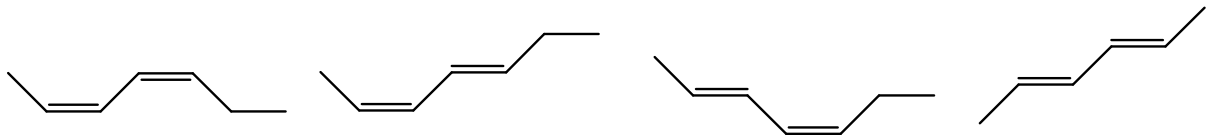
Đối với các allen chứa số chẵn liên kết đôi, nếu ở mỗi nguyên tử cacbon đầu mạch có hai nhóm thế khác nhau thì phân tử trở thành bất đối (không có mặt phẳng và tâm đối xứng) tức là có tính không trùng ảnh vật. Khi đó sẽ xuất hiện đồng phân quang học. Ví dụ:



Đối với các allen chứa số lẻ liên kết đôi thì sẽ có đồng phân hình học nếu ở mỗi nguyên tử cacbon đầu mạch có hai nhóm thế khác nhau. Ví dụ:



Đối với các polien liên hợp hoặc polien biệt lập chứa n liên kết $C=C$ thì số chẵn đồng phân hình học sẽ nhỏ hơn hoặc bằng 2^n tùy thuộc vào cấu tạo của chúng. Ví dụ: 2,4-heptadien có 4 đồng phân hình học:



2) Tính chất vật lý

a) Tính chất vật lý thông thường

Sự biến đổi các tính chất vật lý thông thường của polien cũng tuân theo những quy luật như đối với anken và ankan. Ví dụ:

Polien:	$CH_2=C=CH_2$	$CH_2=C=CH=CH_3$	$CH_2=CH-CH=CH_2$
$t_s^0, ^\circ C$	-34,3	-10,8	-4,7
$t_{nc}^0, ^\circ C$	-146	-136	-108,9
d,g/ml	0,662 (-35^0C)	0,667 (0^0C)	0,650 (-6^0C)

b) Tính chất phổ

Phổ electron của các polien liên hợp được nghiên cứu khá kỹ và rất có ích trong việc xác định cấu tạo của các polien liên hợp thiên nhiên cũng như tổng hợp. Khi mạch liên hợp kéo dài, cả λ_{max} và ϵ_{max} đều tăng mạnh. Các nhóm thế gắn vào hệ liên hợp làm tăng λ_{max} theo những giá số riêng có tính chất cộng tính. Chẳng hạn, mỗi nhóm ankyl làm tăng λ_{max} thêm 5nm, mỗi nhóm RO— làm tăng 6nm, nhóm RS— làm tăng tới 30nm.

Giá trị $\nu_{C=C}$ của các polien liên hợp nhỏ hơn $\nu_{C=C}$ ở polien thường cũng như $\nu_{C=C}$ anken. Tất cả chúng đều nằm trong vùng $1600-1650\text{ cm}^{-1}$. $\nu_{C=C}$ của allen thì lên tới 1950 cm^{-1} tức là nằm trung gian giữa anken và ankin ($2100-2300\text{ cm}^{-1}$). Dao động hoá

trị của liên kết Csp^2-H ở polien thường và polien liên hợp giống như ở anken ($3000-3100\text{ cm}^{-1}$).

Độ chuyển dịch hoá học của proton gắn với Csp^2 ở polien thường và polien liên hợp không khác mấy so với anken (khoảng 4,5-6 ppm) còn của proton allen thì thấp hơn hẳn (khoảng 4-5 ppm).

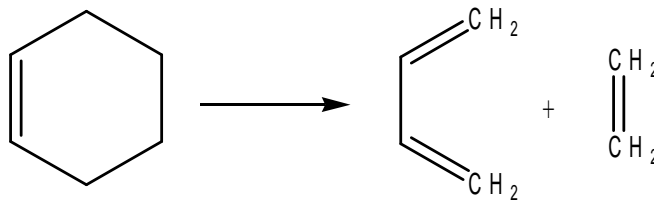
3) Các phương pháp điều chế và ứng dụng

Butadien là một trong những nguyên liệu quan trọng nhất để tổng hợp cao su nhân tạo và đã được điều chế bằng những phương pháp khác nhau.

a) Nhiệt phân dầu mỏ

Khi nung nóng một số phân đoạn dầu mỏ đến $700-800^\circ\text{C}$, sẽ thu được butadien với hiệu suất 3-4%. Vì vậy, khi cracking dầu mỏ trong các khí cracking thu được, thường luôn có chứa một lượng nhỏ butadien.

Một số hidrocacbon bị nhiệt phân cho butadien với hiệu suất cao. Chẳng hạn, khi cho xiclohexen ở trạng thái khí đi qua một dây kim loại nung đỏ bằng dòng điện sẽ cho butadien và etylen. (phương pháp Zelinski).



b) Dehydro hoá xúc tác các n-buten và n-butan

Khi cho các n-buten đi qua xúc tác crom oxit trên nhôm oxit ở nhiệt độ 650°C , sẽ thu được butadien với hiệu suất trên 70%.



Do phản ứng làm tăng thể tích nên tiến hành trong điều kiện áp suất thấp sẽ thuận lợi hơn. Để tránh phản ứng trùng hợp có thể xảy ra đồng thời, xúc tác được phủ một lớp cacbon mỏng. Xúc tác mới đặc biệt hoạt động là canxi niken photphat kép $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ được hoạt hoá bởi crom oxit cho hiệu suất 87%.

Việc dehydro hoá n-butan thực hiện qua hai giai đoạn. Trước hết, n-butan bị dehydro hoá trong điều kiện nhẹ nhàng thành các n-buten; các n-buten được tách ra khỏi hydro và các hidrocacbon C_3 và C_2 , sau đó các n-buten bị dehydro hoá thành butadien như đã mô tả ở trên.

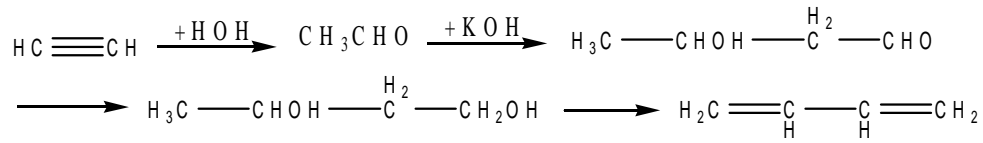
c) Đi từ axetylen

Từ axetylen, có thể điều chế butadien bằng nhiều cách khác nhau:

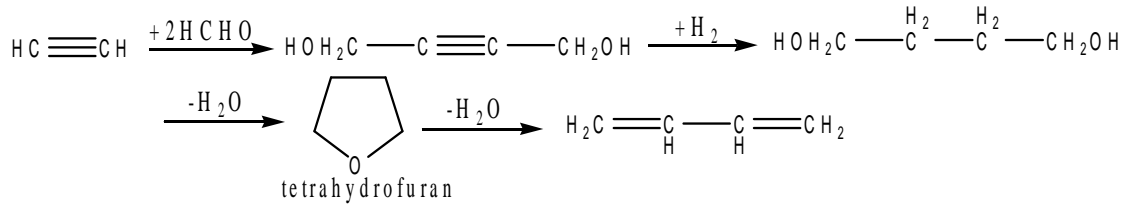
-Trùng hợp thành vinylaxetylen rồi hydro hoá.



-Cộng HOH qua axetandehyt, qua andol, qua butilen glicol rồi thành butadien.

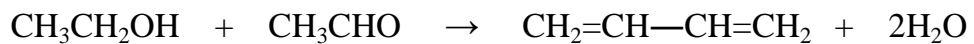


-Cộng fomandehyt thành butindiol, qua butindiol, qua tetrahydrofuan rồi thành butadien (phương pháp Reppo):



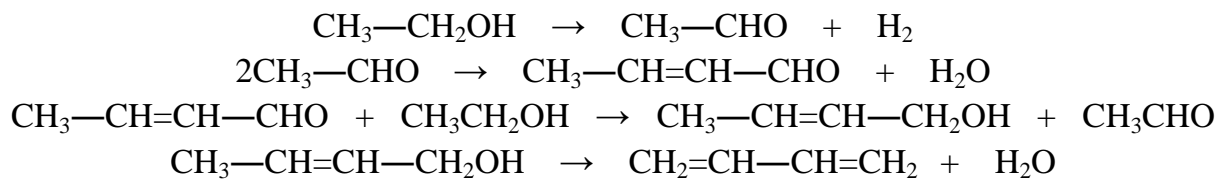
d)Đi từ etanol

- Phương pháp Ostromulensli: cho hỗn hợp etanol và axetandehyt đi qua nhôm oxit ở 300-400⁰C:



Với xúc tác ziecconi oxit hoặc tantan oxit có thể đạt tới hiệu suất 60% butadien và khoảng 5% buten.

-Phương pháp lebedep: cho hơi etanol đi qua xúc tác gồm magie oxit và kaolin với một lượng nhỏ oxit sắt, titan và kẽm đóng vai trò chất khơi mào. Hiệu suất butadien thu được tới 50-60% có chứa khoảng 10% buten. Xúc tác vừa có tác dụng dehydro hoá, vừa dehydrat hoá. Phản ứng tiến hành qua các giai đoạn sau:



e)Ứng dụng

Trong dãy polien thì các dien liên hợp có ứng dụng quan trọng hơn cả. Dien liên hợp như butadien, izopren, cloropren được dùng để điều chế cao su tổng hợp. Cao su tổng hợp thường không đàn hồi bằng cao su thiên nhiên nhưng lại có thể điều chỉnh thành phần để tạo ra những tính chất khác vượt trội hơn cao su thiên nhiên. Chẳng hạn, cao su butadien-acrilonitril, cao su silicon bền với dầu mỡ, cao su butadien-stiren có độ bền cơ học cao.

Trong thiên nhiên, các hidrocacbon loại polien và các dẫn xuất của chúng rất phổ biến ở giới thực vật và động vật thường dùng làm các chất hương liệu hay dược liệu quý. Chính cao su thiên nhiên là một polien cao phân tử có vai trò quan trọng trong nền kinh tế.

4) Tính chất hoá học

Tính chất hoá học của polien thường (polien biệt lập) hoàn toàn tương tự như anken. Do đặc điểm cấu trúc electron, tính chất các allen khác hẳn các anken và có phần nào giống với các ankin. Còn polien liên hợp thì về cơ bản tương tự như anken nhưng nó cũng có những nét độc đáo riêng.

Polien liên hợp, nhất và dien liên hợp có ý nghĩa thực tế và lý thuyết quan trọng hơn cả, vì thế trong chương này chủ yếu xem xét các phản ứng của chúng.

Butadien là một chất khí, izopren và dimetyl butadien là những chất lỏng ở nhiệt độ thường.

Ảnh hưởng liên hợp thể hiện rõ ở khả năng phản ứng tăng lên trong các phản ứng cộng và đặc biệt là các phản ứng cộng 1,4. Loại phản ứng vào các đầu mạch này không giới hạn trong các dien mà còn thể hiện trong nhiều hợp chất hữu cơ khác có chứa hệ nối đôi liên hợp. Ngoài ra, các ankadien có nối đôi liên hợp còn rất dễ tham gia phản ứng trùng hợp thành các polime dùng chế cao su nhân tạo.

a) Độ bền của dien liên hợp

Độ bền của các dien liên hợp được xác định bằng nhiệt hydro hoá các dien. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng nhiệt hydro hoá của các anken như sau:

$RCH=CH_2$	$R_2C=CH_2$	$RCH=CHR$	$R_2C=CHR$
~30 kcal/mol	~28kcal/mol	~28kcal/mol	~27kcal/mol

Dựa vào các số liệu trên đây ta tính được nhiệt hydro hoá cho 2 chất:

	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$
Theo tính toán	$30 + 30 = 60$ kcal/mol	$28 + 30 = 58$ kcal/mol
Thực nghiệm	57 kcal/mol	54 kcal/mol

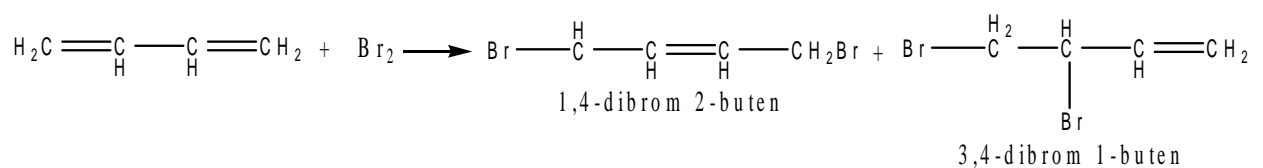
So sánh các kết quả tính toán theo lý thuyết và thực nghiệm ta thấy các dien liên hợp bền hơn các dien không liên hợp.

b)Phản ứng cộng

- Cộng brom.

Khi cho butadien tác dụng với brom sẽ thu được sản phẩm cộng 1,4 là 1,4-dibrombuten và một lượng nhỏ 3,4-dibrom-1-buten là sản phẩm phản ứng cộng vào nối đôi:

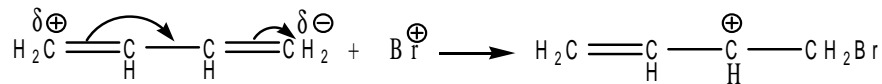
Cho butadien cộng với clo trong dung dịch cacbon disunfua sẽ thu được sản



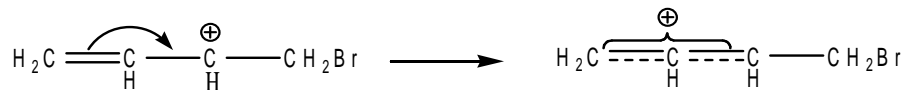
phẩm cộng 1,2 và 1,4 với tỷ lệ bằng nhau.

Trước đây, Thilo đã giải thích phản ứng cộng 1,4 bằng thuyết hoá trị dư: Thilo cho rằng trong butadien mỗi nguyên tử cacbon có một hoá trị dư, các hoá trị dư ở C₂ và C₃ kết hợp với nhau còn các hoá trị dư ở C₁ và C₄ ở trạng thái tự do nên dễ kết hợp với các nguyên tử khác cho sản phẩm cộng 1,4. Giả thuyết của Thilo giải thích được phản ứng cộng 1,4 nhưng không giải thích được sự hình thành sản phẩm cộng 1,2.

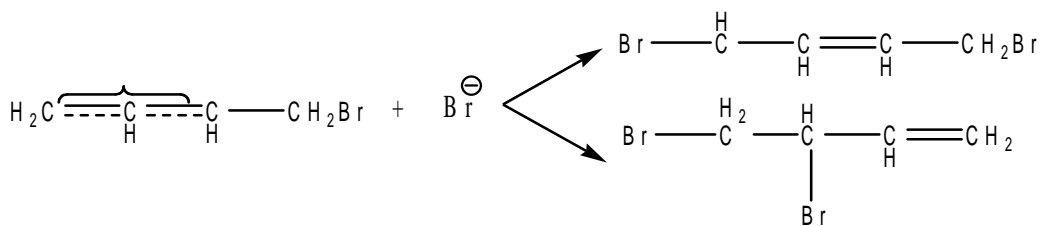
Theo quan điểm hiện đại, cơ chế phản ứng cộng brom tiến hành theo hai giai đoạn như khi cộng brom vào một liên kết đôi riêng biệt. Phản ứng cộng brom là một phản ứng cộng electrophin, khi cation Br⁺ tiến lại gần butadien sẽ gây ra sự phân cực trong phân tử butadien và Br⁺ tấn công vào một đầu của hệ liên hợp tạo ra một ion cacboni trung gian:



Ion cacboni tạo thành có chứa một hệ gồm ba nguyên tử cacbon, trong đó hai cacbon liên kết bằng nối đôi còn một mang điện tích dương, đó là cation alyl. Trong cation alyl có sự phân bố lại mật độ electron π tạo thành một obitan phân tử bao trùm cả ba nguyên tử cacbon.



Sự phân bố điều hoà mật độ electron π như thế làm cho cation alyl có năng lượng thấp hơn cation có điện tích dương tập trung ở một cacbon và do đó nó bền vững hơn. Sau đó cation alyl tác dụng với anion Br⁻ hoặc vào vị trí 4 hoặc vào vị trí 2 (không thể vào vị trí 3 vì trường hợp này không tạo ra nối đôi):

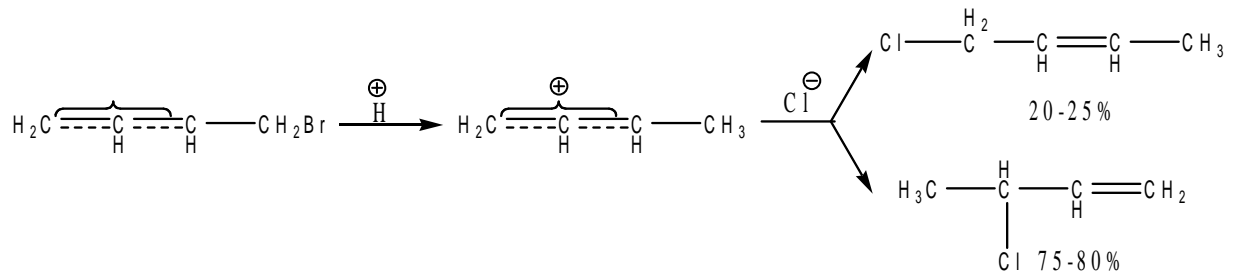


Trước khi thiết lập cân bằng, các sản phẩm cộng 1,2 và 1,4 dễ dàng chuyển hoá lẫn nhau. Hỗn hợp cân bằng chứa khoảng 80% sản phẩm cộng 1,4. Sự đồng phân hoá tiến hành nhờ sự phân li của ion Br⁻. Trong sự phân li đó, cả hai dẫn xuất dibrom đều cùng cho một cation alyl là sản phẩm trung gian của phản ứng cộng brom, là cation có năng lượng thấp và bền vững hơn cả.

Tỷ lệ các sản phẩm cộng 1,2 và 1,4 cũng còn phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng. Trong dung môi phân cực như trong axit axetic ở nhiệt độ 4⁰C tỷ lệ sản phẩm cộng 1,4 đạt khoảng 70-80%,

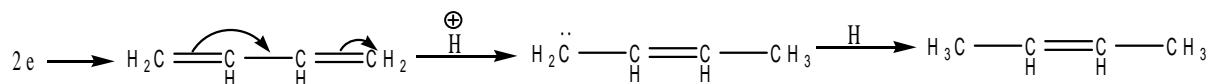
- Cộng hydro clorua.

Cho butadien tác dụng với hydro clorua cũng tạo ra hai sản phẩm cộng 1,2 và 1,4 nhưng trong trường hợp này sản phẩm cộng 1,2 đạt tới tỷ lệ 75-80% còn sản phẩm cộng 1,4 chỉ chiếm tỷ lệ 20-25%.

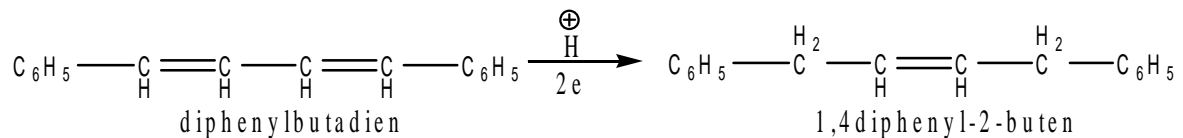


- Hydro hoá.

Phản ứng cộng hydro vào butadien thường tiến hành bằng cách dùng hydro mới sinh do tác dụng của kim loại với dung môi proton hóa được như nước, rượu hoặc axit. Khi đó kim loại cho phân tử butadien hai electron đồng thời chuyển thành ion trong dung dịch, phân tử butadien bị phân cực hoá và lần lượt nhận hai proton từ dung dịch. Phản ứng hydro hoá tiến hành theo sơ đồ sau:



Các polien có hai nhóm phenyl ở hai đầu mạch dễ bị hydro hoá bằng hỗn hợp natri trong etanol:

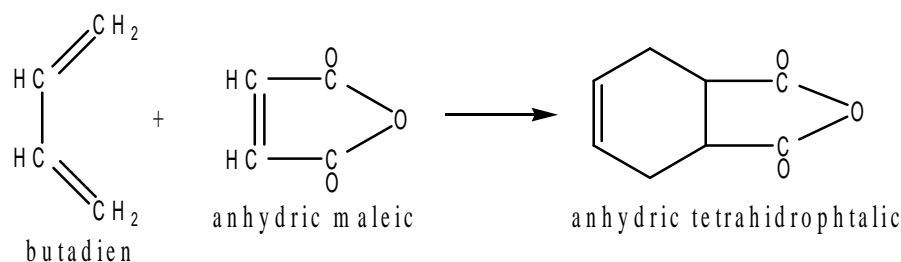


c) Phản ứng cộng 1,4 khép vòng-tổng hợp Diels-Alder

Một trong những phản ứng thông dụng nhất trong việc tổng hợp hữu cơ là phản ứng của một hệ nối đôi liên hợp với một hợp chất có nối đôi khác đã được hoạt hoá gọi là dienophin. Tác nhân dienophin thường có chứa liên kết đôi nối với các nhóm hút electron như $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{R}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, v.v...

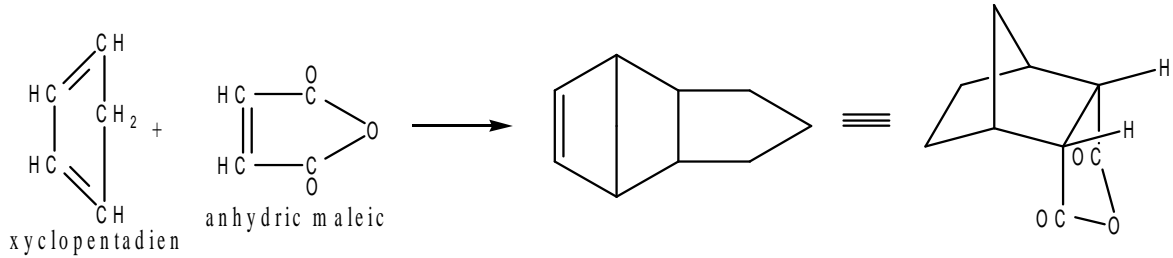
Kết quả phản ứng cộng 1,4 tạo ra một vòng sáu cạnh, còn nối đôi ở vị trí 2,3 của chất đầu. Phản ứng thường tiến hành không cần xúc tác, chỉ cần đun nóng hỗn hợp phản ứng tới nhiệt độ 100-120°C.

Dienophin thông dụng là anhydric maleic, có thể tác dụng với nhiều dien liên hợp khác nhau.



Có nhiều dienophin khác như acrolein, crotonadehyt, axit acrylic, các este và nitrin của nó, axit xinnamic $C_6H_5-CH=CH-COOH$, quinon v.v... Các anken đơn giản cũng có thể dùng làm dienophin nhưng hiệu suất thấp và phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn.

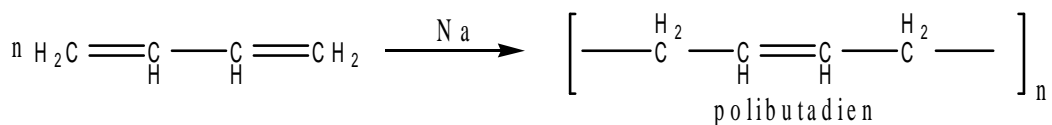
Đối với dien liên hợp có thể dùng các dẫn xuất và đồng đẳng của butadien có chứa các nhóm metyl, phenyl, halogen v.v... Các dien mạch vòng như xyclopentadien, xiclohexadien cũng dễ dàng tham gia phản ứng Dinxo-Ande, tạo ra những hợp chất nhiều vòng có cầu nối khác nhau.



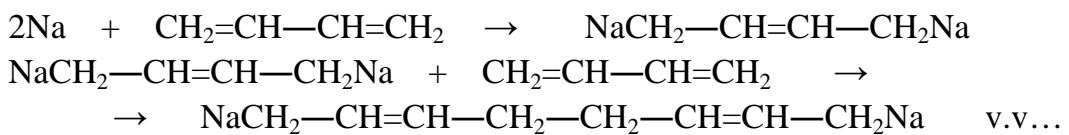
d) Phản ứng trùng hợp của ankadien liên hợp

Các ankadien liên hợp rất dễ tham gia phản ứng trùng hợp trong nhiều điều kiện khác nhau theo kiểu phản ứng cộng 1,4 tạo thành các polime có khối lượng phân tử rất cao. Vì vậy, phản ứng trùng hợp ankadien liên hợp có ý nghĩa thực tiễn rất quan trọng chế tạo cao su tổng hợp.

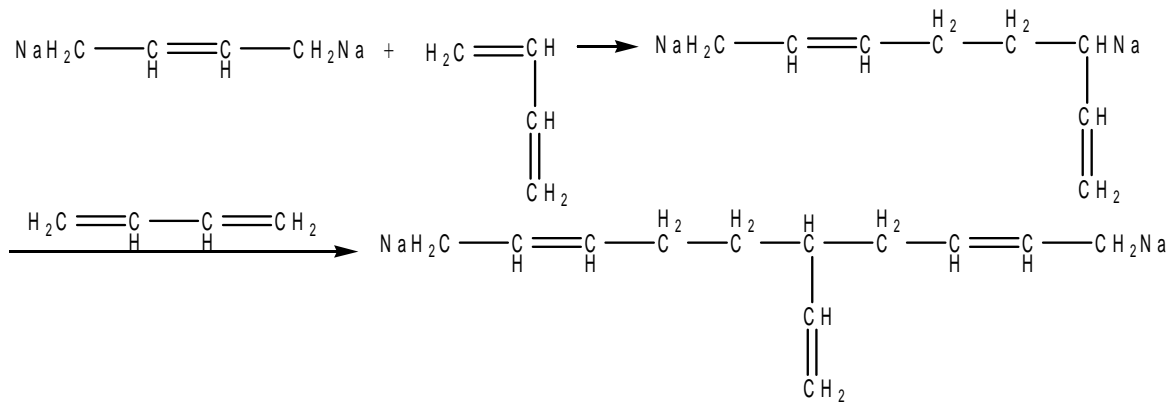
Ví dụ: khi trùng hợp 1,3-butadien nhờ natri kim loại làm xúc tác sẽ thu được polibutadien.



Quá trình trùng hợp có thể biểu diễn như sau:



Phản ứng tiếp tục diễn ra như trên đến khi tạo ra polime có phân tử lượng cao. Cũng có thể tạo ra polime có cấu tạo phân nhánh do phản ứng xảy ra vừa theo kiểu 1,4 vừa 1,2:



Cao su tổng hợp chế từ polibutadien nhờ phản ứng trên gọi là cao su buna.

5) Giới thiệu cao su

a) Cao su thiên nhiên

Có nhiều loại cây (trên 500 loài) có thể cho cao su. Các loài cây này thuộc các họ Moraceae, Parthenium argentatum, Euphorbiaceae. Thuộc họ Euphorbiaceae có cây Hevea brasiliensis có nguồn gốc từ man Mỹ trên bờ Amazon. Danh từ “cao su” có nghĩa là “nước mắt của cây” là tiếng địa phương của người da đỏ Nam Mỹ. Ở Liên Xô có các cây cho cao su như taraxacum Kok-saglug, taraxacum megalorhigon.

Còn gutta-percha cũng là một loại cao su lấy từ vỏ và lá cây họ Sapotaceae (Palaquium và Payena)n mọc nhiều ở Malaysia. Balata là cao su lấy từ cây mọc ở Trung Nam Mỹ, balata chính là đồng nhất với gutta-percha.

Các rừng cao su ở nước ta hiện nay chủ yếu là thuộc loại cây Hevea brasiliensia do thực dân Pháp bắt đầu đưa sang trồng thử rồi lập đồn điền cao su từ cuối những năm 70 của thế kỷ 19.

Những người da đỏ là những người đầu tiên sử dụng cao su. Họ phủ bọc cao su bằng những khuôn đất sét và sấy. Sau khi thu được những mẫu cao su đàn hồi và không thấm nước, họ đập vỡ vụn khuôn đất sét thành các mảnh và kéo các mảnh đó qua một lỗ ở miệng bình tạo thành các loại bình dùng để đựng nước.

Ở nước Anh, người ta dùng cao su thô hoà tan vào hiđrocacbon của nhựa than đá và thu được một dạng keo cao su. Người ta sử dụng keo cao su này phủ lên bề mặt của vải để làm vải không thấm nước. Để bề mặt được phủ bằng nhựa cao su không thấm nước không bị dính bẩn người ta gấp đôi chúng lại. Loại áo mưa có hai lớp dầu như vậy do Makintosh làm ra nên được gọi là áo măng tô. Về sau, để khắc phục sự dính bẩn này người ta cho thêm các loại bột khác nhau. Một trong những loại bột đó là lưu huỳnh và nhờ đó phát hiện ra sự lưu hoá cao su.

b) Mủ cao su và cao su thô

Từ cây cao su người ta trích để thu nhựa hay mủ cao su hay latex. Mủ cao su là một hệ phân tán trong nước của các tiểu phân có đường kính trung bình 0,5 micromet (0,0005 mm). Khi cho mủ cao su bay hơi thì thấy, ngoài nước ra trong mủ có 30-40% thành phần rắn. Trong đó có tới 90% là hiđrocacbon cao su và 10% là các thành phần khác như protit, nhựa, sáp, chất béo, các muối vô cơ và một số loại men.

Mặc dầu kích thước các tiểu phân trong mủ lớn, hệ phân tán vẫn bền vì các tiểu phân được bao bọc bởi một lớp phân tử protit đóng vai trò là keo bảo vệ. Nhờ đó các

tiêu phân tích điện âm và khi điện di thì chuyển dịch về phía anot. Mủ cao su có pH trong khoảng 6,4-6,8.

Trước đây, người ta làm đông tụ mủ cao su để lấy cao su thô bằng cách xông khói. Hiện nay, người ta dùng axit axetic hoặc axit fomic để làm đông tụ mủ cao su.

Cao su mới lấy từ mủ ra bằng cách làm đông tụ gọi là cao su thô hay cao su sống, có màu hơi đen do thường được hun khói để sát trùng. Một dạng của cao su thô là crep.

Cao su thô có thành phần chủ yếu là hidrocarbon $(C_5H_8)_n$ và còn chứa lượng nhỏ một số chất khác. Thành phần trung bình của cao su thô như sau:

Hidrocarbon $(C_5H_8)_n$ (cao su)	92-94%
Nước	0,5-1,2%
Chất chiết được bằng axeton	2,5-3,2%
Protit	0,15-0,5%

Sau khi tinh chế loại bỏ các tạp chất trong cao su thô sẽ thu được cao su tinh khiết hơn.

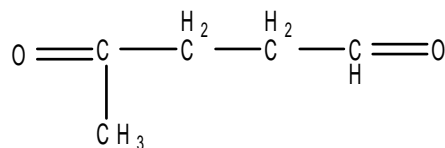
c) Cấu tạo của cao su thiên nhiên

- Cao su có công thức nguyên đơn giản nhất là C_5H_8 đồng nhất với izopren. Tuy nhiên, với những tính chất như áp suất hơi bằng 0 và dung dịch có đặc tính keo chúng tỏ cao su có cấu tạo đại phân tử.

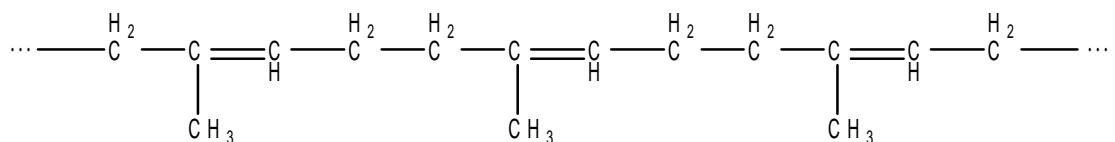
- Cao su không chưng cất được, ở nhiệt độ trên 300^0C nó bị phân huỷ cho izopren. Trong điều kiện thuận lợi có thể cho hiệu suất tới 58% biến thành izopren. Như vậy, cao su có thể coi là polime của izopren $(C_5H_8)_n$.

- Phân tử cao su thể hiện tính chất chưa no qua các phản ứng cộng với hydro thành $(C_5H_{10})_n$, cộng với brom thành sản phẩm trắng không tan $(C_5H_8Br_2)_n$, cộng với hydro clorua, hydro bromua v.v... Thực tế chứng tỏ rằng cứ mỗi đơn vị mắc xích C_5H_8 trong phân tử cao su có chứa một liên kết đôi.

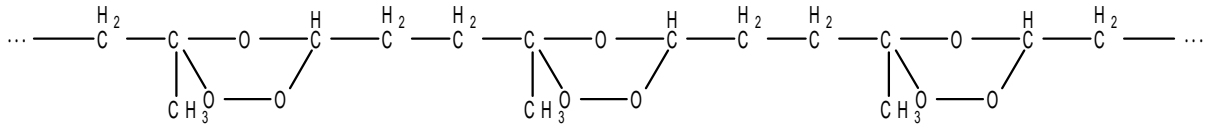
- Có ý nghĩa đặc biệt là phản ứng với ozon (O_3) thành ozonit $(C_5H_8O_3)_n$ rồi thủy phân cho một sản phẩm (hiệu suất tới 90%) là một chất dicarbonyl: andehyt levulic:



Trên cơ sở dữ kiện này, người ta đi đến kết luận về cấu tạo của cao su như sau:

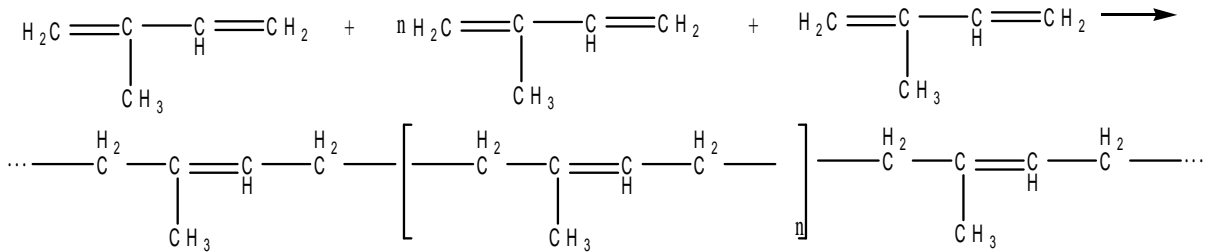


Khi tác dụng với ozon, sẽ tạo thành ozonit có cấu tạo như sau:



Sau khi thủy phân ozonit nói trên sẽ thu được andehyt levulic.

Như vậy, các đại phân tử cao su được coi như tạo ra do sự trùng hợp của izopren ở các vị trí 1,4 một cách điều hoà và nối với nhau theo kiểu đầu với đuôi.



- Phân tử lượng của cao su được xác định bằng nhiều phương pháp dùng cho các chất cao phân tử. Cao su của cây hevea có khối lượng phân tử trong khoảng 50000-3000000. Tuy nhiên, trên 60% có phân tử lượng vượt quá 1300000 (hệ số trùng hợp n trên 20000).

- Gutta-percha và balata có thành phần phân tử và hoá tính gần như đồng nhất với cao su. Khi ozon hoá rồi thủy phân cũng thu được andehyt levulic. Tuy nhiên, tính chất vật lý khác nhau nhiều. Khối lượng phân tử đo bằng phép đo độ nhớt và thẩm thấu cho kết quả bằng 40000-50000, với hệ số trùng hợp n = 600-700.

- Về mặt cấu hình: quang phổ Roentgen của cao su ở trạng thái không kéo căng cho thấy có những vùng đặc trưng cho các cột thể vô định hình. Điều đó chứng tỏ rằng trong cao su không kéo căng không có sự định hướng xác định của các đại phân tử, còn trong cao su được kéo căng chúng được định hướng song song nhau. Khi làm lạnh ở trạng thái kéo căng nó cứng lại và vẫn giữ trạng thái đó sau khi loại bỏ sức kéo căng.

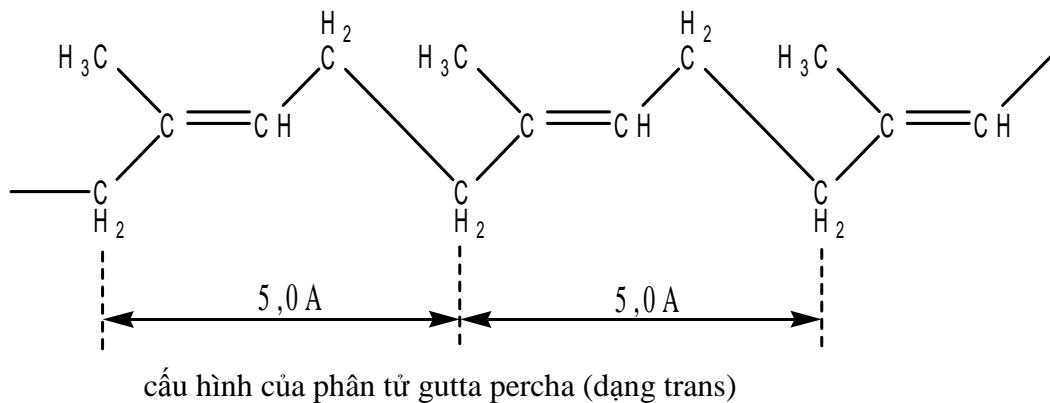
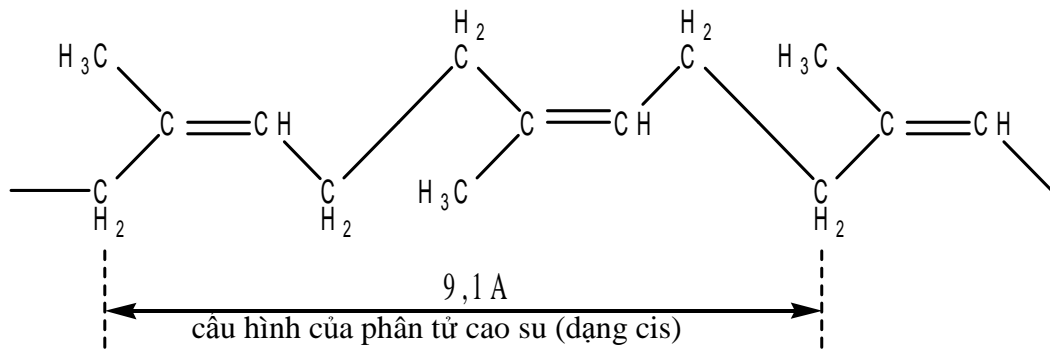
Quang phổ Roentgen của các loại cao su đều đồng nhất, còn quang phổ của gutta percha thì khác với của cao su. Gutta percha có thể tồn tại dưới hai dạng α và β .

Trong mạch cao phân tử của cao su, cứ mỗi đơn vị gốc izopren có một liên kết đôi và do đó có thể tồn tại hai dạng đồng phân cis và trans. Trong dạng trans các liên kết 1,2 và 3,4 sẽ ở hai phía khác nhau đối với nối đôi, còn trong dạng cis, chúng sắp xếp trong cùng một phía.

Sự có mặt của nối đôi trong phân tử cao su rất quan trọng vì nó cho phép ta tiến hành lưu hoá. Cao su lưu hoá có cấu tạo mạng không gian nên cứng hơn. Nếu lưu hoá nhiều sẽ cho sản phẩm là ebonit dùng làm chất cách điện.

Trong dạng trans, các khoảng đồng nhất chỉ là một gốc izopentan có độ dài bằng 5,0A còn trong dạng cis khoảng đồng nhất gồm hai gốc izopentan có độ dài bằng 9,1A.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng khoảng đồng nhất trong cao su bằng 8,1A còn trong gutta percha bằng 4,7 A (dạng β). Như vậy chắc chắn rằng các đại phân tử cao su có cấu hình cis còn đại phân tử gutta percha có cấu hình trans.



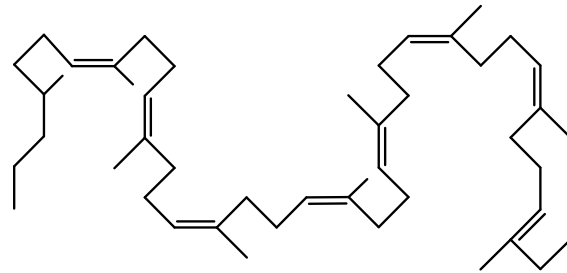
d) Tính chất của cao su thiên nhiên

- Cao su có thể tồn tại dưới 4 trạng thái: kết tinh, rắn vô định hình, đàn hồi và dẻo. Hai trạng thái trên là những trạng thái cứng đặc trưng cho sự không linh động của các đại phân tử giống như tinh thể và thủy tinh thông thường. Trạng thái đàn hồi là trạng thái trung gian giữa vô định hình và dẻo, nó có thể xuất hiện do sự dễ uốn của các đại phân tử.

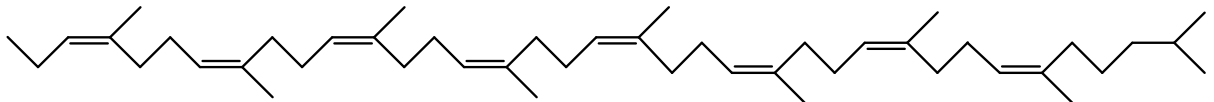
- Tính tan: cao su tan trong các hydrocacbon (như benzen, etxang, dầu thông) và trong các dẫn xuất halogen (như clorofom) nhưng không tan trong các dung môi phân cực (như rượu, axeton). Rượu làm cao su kết tủa từ dung dịch. Trước khi hoà tan cao su thường phồng lên rất mạnh. Các dung dịch cao su loãng có độ nhớt cao, độ nhớt tỷ lệ với hệ số trùng hợp.

Tính tan của cao su phụ thuộc rất nhiều vào sự chế biến sơ bộ. Cao su hevea chỉ tan một phần trong ête. Phần tan (65-75%) gọi là cao su sol và phần không tan gọi là cao su gel. Tính không tan của cao su gel là do trong phần đó có hệ số trùng hợp lớn.

- Sự tự oxi hoá (hay lão hoá). Cao su để lâu ngoài không khí sẽ giảm tính bền cơ học, tính đàn hồi. Đồng thời tính tan của cao su tăng lên nhiều ngay trong những dung môi phân cực (rượu, axeton). Cao su đã lưu hoá cũng tương tự



trạng thái không kéo căng của phân tử cao su



trạng thái kéo căng của phân tử cao su

Hiện tượng này được xúc tiến khi đun nóng và nhất là khi chiếu sáng và khi có mặt của một số chất xúc tác như đồng v.v...

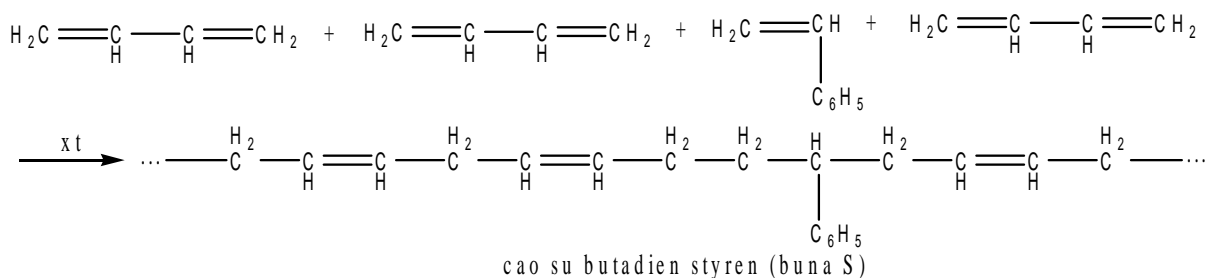
Sự tự oxy hoá là một phản ứng dây chuyền, tương tự phản ứng tự oxy hoá các olefin. Người ta nhận thấy giai đoạn cảm ứng rất dài (tới vài năm) ở cao su thô, nhưng rất nhanh ở cao su đã được xử lý với dung môi tách một số chất kìm hãm thiên nhiên (các chất phản oxy hoá). Sản phẩm đầu tiên là peoxit, chất này có thể nhận ra nhờ phản ứng với kali iodua. Cỡ lẽ nhóm CH_2 bị tấn công sẽ hoạt hoá các liên kết đôi ở bên cạnh. Trước hết, tạo ra nhóm $>\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, sau đó chuyển thành các nhóm $>\text{CHOH}$ và $>\text{CO}$, đồng thời xảy ra sự bẻ gãy đại phân tử, điều này giải thích sự giảm độ bền, giảm hệ số trùng hợp và làm thay đổi các tính chất cơ lý của cao su.

Tại sao cao su có tính đàn hồi?

Ta biết rằng mạch cao su có phân tử lớn. Mặt khác, do các nguyên tử cacbon có góc lai hoá là $109^{\circ}28'$ cùng với sự quay tự do các liên kết σ cacbon-cacbon tạo thành vô số cấu dạng khác nhau nhưng vị trí nối đôi trong phân tử không thay đổi. Ở một phân tử lớn, sự xếp đặt của mạch phân tử sẽ không điều hoà mà rất tùy tiện về cấu dạng. Khi bị kéo mạnh những chỗ sắp xếp không trật tự bị kéo ra làm cho mạch cao su bị giãn. Nếu bỏ lực kéo nó lại trở về trạng thái bình thường.

e) Cao su tổng hợp

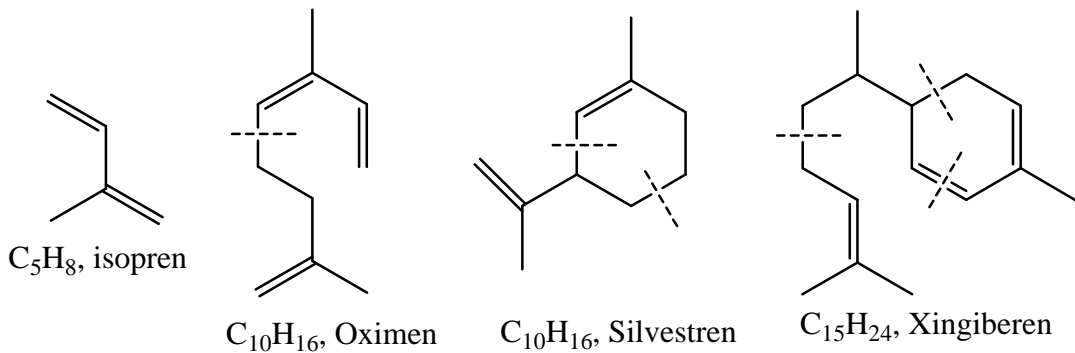
Cao su tổng hợp là polibutadien. Để thay đổi tính chất của nó, cao su tổng hợp thường sử dụng các phản ứng đồng trùng hợp: butadien với styren, acrilonitrin



2.2.2. Tecpenoic

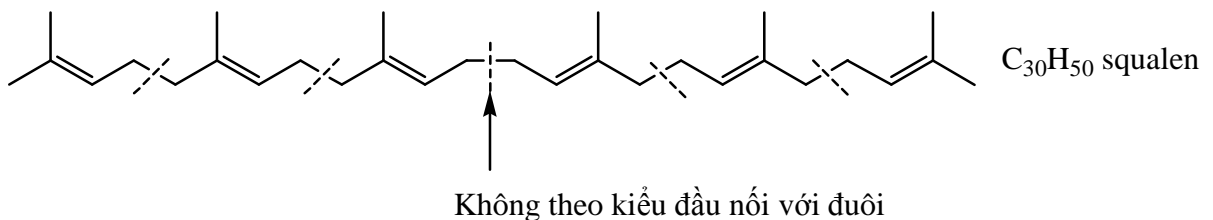
Từ cổ xa xưa, loài người đã ưu thích và quan tâm tới dầu thơm tách ra từ thực vật. Tuy nhiên, mãi đến đầu thế kỷ XIX mới có những nghiên cứu đầu tiên về thành phần hoá học của tinh dầu. Và vào năm 1818 người ta đã xác định được rằng tỷ lệ nguyên tử C: H ở tinh dầu là 5:8. Tiếp theo đó, một số hidrocarbon không no, không vòng hoặc có vòng đã được tách ra. Chúng có công thức chung là $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$) và được gọi là tecpen. Khi $n=2$ ta được công thức là $C_{10}H_{16}$ đó là monotecpen thường gọi gọn là tecpen; khi $n=3$ ta có $C_{15}H_{24}$ đó là setkitecpen, $n=4$ có $C_{20}H_{32}$ là ditecpen, $n=6$ có $C_{30}H_{48}$ là tritecpen v.v...

Từ năm 1887, Otto Wallach đã nhận thấy đặc điểm chung trong cấu trúc của tecpen là gồm các mắt xích giống như isopren hợp thành. Sau đó, nhờ những nghiên cứu tổng kết các tecpen đã biết, L.Rugiska đã nêu ra quy tắt isopren nói rằng “tecpen dường như được tạo thành do isopren kết hợp với nhau theo kiểu đầu nối với đuôi”. Ví dụ:



Trong đa số trường hợp, có ý nghĩa quan trọng trong thực tế không phải là các hidrocarbon loại tecpen mà là dẫn xuất chứa oxi của chúng như các ancol, andehyt, xeton, este. Tecpen và các dẫn xuất của nó được gọi chung là tecpenoit. Tecpen và tecpenoit đôi khi còn được gọi là isoprenoit để nhấn mạnh rằng nó gồm các mắt xích có khung cacbon giống với isopren.

Người ta cũng đã tìm thấy nhiều hợp chất thiên nhiên mà bộ khung cacbon gồm từ các mắt xích giống isopren nhưng có chỗ kết hợp với nhau không theo kiểu đầu nối với đuôi nhưng cũng vẫn được xếp vào loại tecpen. Ví dụ:



Vậy, tecpen là những hợp chất chứa C, H và O mà bộ khung cacbon gồm nhiều mắt xích giống với bộ khung cacbon của isopren, tức là nó có thể biểu diễn bởi công thức $(iso-C_5)_n$ với ($n \geq 2$).

Tecpen và các dẫn xuất chứa oxi của chúng thường có mặt trong nhiều loại tinh dầu có hương thơm. Tinh dầu là những sản phẩm được tách ra từ các bộ phận của thực vật. Có loại tinh dầu tách ra từ hoa như tinh dầu hoa hồng, hoa nhài, hoa ngọc lan. Có loại tách ra từ lá như sả. Có loại tách ra từ cả hoa và lá như hương nhu, bạc hà, húng quế.

Có loại tách ra từ vỏ như cam, chanh, quýt, bưởi. Có loại tách ra từ gỗ của thân, cành cây như tinh dầu long não. Có loại tách ra từ củ như tinh dầu gừng, riềng. Có loại lấy ra từ rễ như hương lau, pơmu. Có loại tách ra từ nhựa cây như tinh dầu thông v.v...

Tinh dầu có một số đặc tính chung, khác với dầu béo ép từ các hạt quả thực vật như sau:

- Tinh dầu sôi ở nhiệt độ khá cao (thường trong khoảng 150-250⁰C) nhưng lại dễ bay hơi toả mùi thơm dễ chịu. Nhỏ một giọt tinh dầu lên mặt giấy thấy xuất hiện vết trong mờ như khi nhỏ giọt dầu béo nhưng vết của giọt tinh dầu thì biến đi khá nhanh, mặt giấy trở lại bình thường trong khi đó vết mờ của giọt dầu béo thì tồn tại mãi.

- Tinh dầu thường không tan hoặc ít tan trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như rượu, ete, benzen v.v... Đa số tinh dầu nhẹ hơn nước như sả, bạc hà v.v...cũng có loại tinh dầu nặng hơn nước như quế, đinh hương v.v... Tinh dầu thường không màu hoặc màu vàng nhạt nhưng để lâu màu sắc tinh dầu thường thay đổi do một số thành phần trong tinh dầu bị oxi hoá trong không khí và biến màu.

- Tinh dầu thường là một hỗn hợp phức tạp gồm hàng chục chất khác nhau, mùi cũng như giá trị tinh dầu do một số thành phần trong đó quyết định. Tinh dầu có nhiều ứng dụng quan trọng trong nhiều ngành kinh tế như dược phẩm, thực phẩm, mỹ phẩm và hương phẩm. Do đó, nó là loại sản phẩm thiên nhiên có giá trị kinh tế cao.

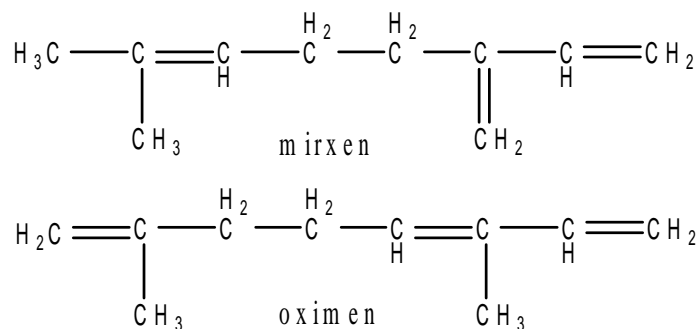
1) Monotecpen

Các tecpen có thành phần C₁₀H₁₆ có thể chia thành hai nhóm lớn:

- Nhóm thứ nhất là các tecpen mạch hở không vòng.
- Nhóm thứ hai là các tecpen mạch vòng: gồm các tecpen một vòng và hai vòng.

a) Tecpen mạch hở và những dẫn xuất của chúng

Các tecpen mạch hở ít gặp trong thiên nhiên và người ta đã tìm được hai hidrocarbon loại monotecpen không vòng (axiclicmonotecpen) là mirxen và oximen. Chúng có ba liên kết đôi trong phân tử.



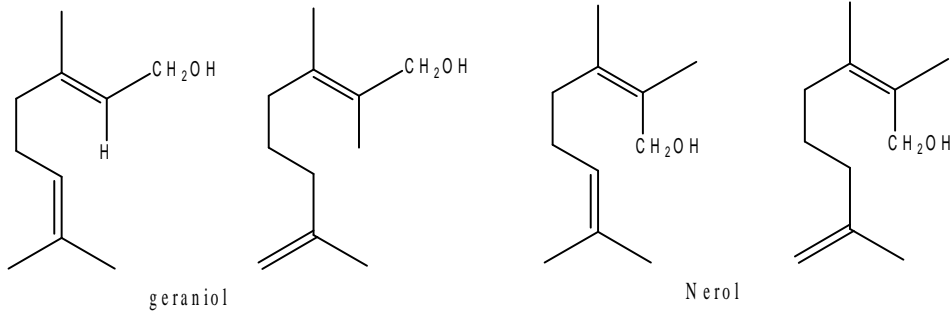
Mirxen được tách từ tinh dầu cây Myria (nguyệt quế) còn oximen được tách từ lá cây Ocimum basilicum (một loài húng quế).

Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen mạch hở có ý nghĩa quan trọng hơn. Các dẫn xuất đó là các ancol, andehyt.

- Về ancol:

Geraniol C₁₀H₁₈O (t⁰ sôi: 229-230⁰C) là rượu bậc nhất có chung công thức cấu tạo với nerol (t⁰ sôi: 225-226⁰C) vì cho cùng sản phẩm oxi hoá và các dẫn xuất chung

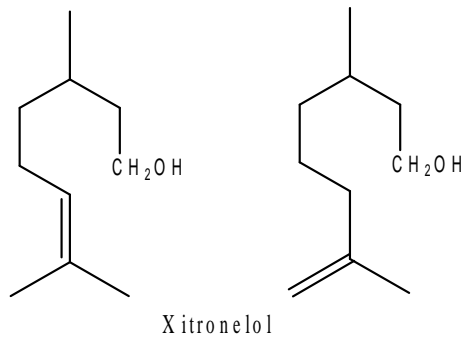
khác. Từ đó suy ra các ancol này là đồng phân cis-trans và mỗi ancol còn lại là một hỗn hợp hai dạng đồng phân izopropyliden và izopropenyl.



Nerol có dạng cis vì nó khép vòng nhanh hơn 10 lần so với geraniol cho α -terpineol. Có thể thu nhận được nerol khi đun nóng geraniol với etylat natri.

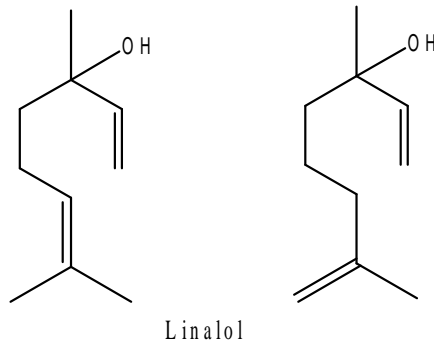
Geraniol là thành phần chính tinh dầu hoa hồng, tinh dầu sả và cũng có trong nhiều tinh dầu khác. Geraniol và nerol có hương thơm mùi hoa hồng.

Xitronelol $C_{10}H_{20}O$ cùng là rượu bậc nhất có chứa một nối đôi là hỗn hợp của hai đồng phân izopropyliden và izopropenil.



Vì có cacbon bất đối trong phân tử nên xitronelol có tính quang hoạt. Dạng quay trái (-) có mặt trong tinh dầu hoa hồng. Dạng quay phải (+) có trong tinh dầu sả. Dạng quay trái rất có giá trị để chế nước hoa.

Linalol (t^0 sôi: 198 – 199 $^{\circ}C$) là một rượu bậc ba có hai nối đôi là đồng phân của geraniol và nerol.



Linalol có một carbon bất đối nên có hai đối quang, cả hai đều phổ biến trong thiên nhiên. Dạng (-) ở trạng thái tự do cũng như trạng thái este trong tinh dầu ngọc lan tây, hoa hồng, dạng (+) có trong tinh dầu cam, dầu hạt mùi. Dạng racemic (\pm) linalol thu được khi đồng phân hoá geraniol dưới tác dụng của axit, phản ứng tiến hành rất dễ dàng.

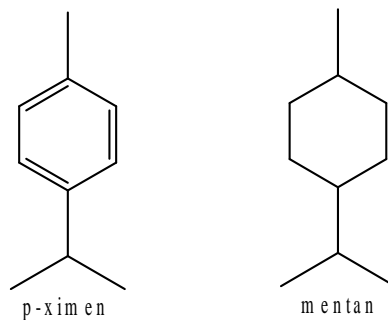
- Về andehyt:

Xitral $C_{10}H_{16}O$ là một andehyt ứng với geraniol, thường gặp dưới dạng hai đồng phân cis-trans gọi là xitral-a (tức là geraniol) và xitral-b (tức là neral). Sản phẩm thiên nhiên là một hỗn hợp của hai dạng đó và mỗi dạng là hỗn hợp của hai đồng phân kiểu izopropiliden và izopropenil.

Xitral là một trong những hợp chất quan trọng nhất của nhóm terpenoit mạch hở. Xitral có mặt trong nhiều loại tinh dầu như trong tinh dầu sả, chanh, tinh dầu màng tang v.v... Từ xitral có thể thực hiện việc chuyển hoá thành hydroxixitronelal thành các ionon v.v... là những chất có hương thơm dễ chịu có giá trị kinh tế cao.

b) Tecpen một vòng và các dẫn xuất của chúng.

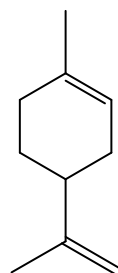
Các hợp chất loại terpen một vòng có bộ khung carbon giống p-ximen hoặc mentan:



Chúng có chứa hai liên kết đôi trong phân tử. Các terpen một vòng còn gọi là các mentadien. Về lý thuyết có thể tồn tại 14 mentadien đồng phân do sự khác nhau về vị trí tương hỗ của hai liên kết đôi.

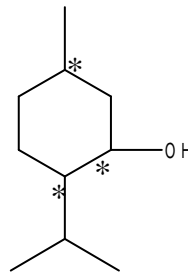
Ví dụ:

Limonen có trong thiên nhiên dưới các dạng (+) limonen, (-) limonen và (\pm) limonen (tức là dipenten). (+) limonen có thể tách ra từ tinh dầu vỏ cam, chanh v.v... (-) limonen có mặt trong tinh dầu thông, trong tinh dầu mù tạc. Chúng đều có mùi thơm dễ chịu. (\pm) limonen (dipenten) có trong tinh dầu long não, tinh dầu lá chanh, tinh dầu becgamot v.v...



Trong các dẫn xuất chứa oxi của tecpen một vòng, đáng chú ý nhất là các ancol, trong số đó có mentol, tectpineol v.v...

Mentol $C_{10}H_{20}O$ có công thức cấu tạo sau đây ứng với một rượu bậc hai.

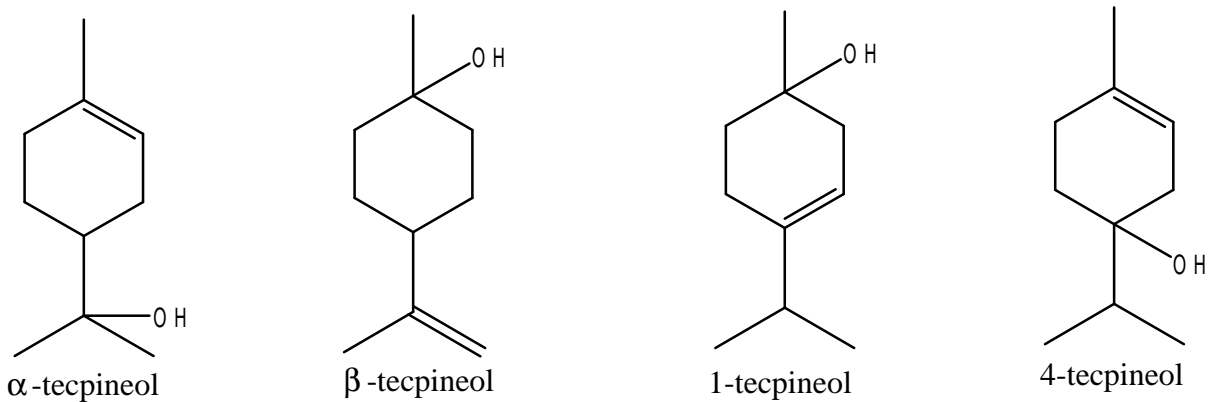


Trong thiên nhiên thường gặp dạng mentol quay trái. Chất này là thành phần chính của tinh dầu bạc hà (*mentha piperita*); có thể tách ra dễ dàng từ loại tinh dầu này (-) mentol kết tinh, nóng chảy ở $43^{\circ}C$, sôi ở $216^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -49^{\circ}$.

Mentol có chứa ba nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử vì vậy có 8 đồng phân quang học với 4 cặp đối quang và 4 biến thể racemic (\pm). Chúng có tên: (\pm) mentol, (\pm) neomentol, (\pm) izomentol và (\pm) neoizomentol.

Mentol có nhiều ứng dụng trong đời sống và y học: chế thuốc đánh răng, làm bánh kẹo, thuốc ho v.v...

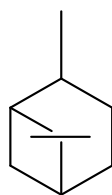
Tectpineol $C_{10}H_{18}O$ là ancol bậc ba chứa một nối đôi gồm các đồng phân:



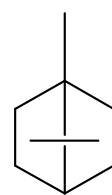
Trong số các đồng phân nói trên, α -terpineol là có hương thơm dễ chịu hơn cả nên được dùng nhiều để sản xuất nước hoa.

c) Tecpen hai vòng và các dẫn xuất

Tecpen hai vòng chia thành nhiều nhóm tùy theo bộ khung cacbon khác nhau. Ví dụ:



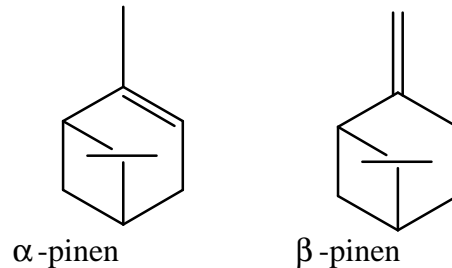
Nhóm pinan



Nhóm camphan

- Nhóm pinan:

Chất tiêu biểu chính của nhóm này là α -pinen. Đó cũng là terpen phổ biến nhất trong thiên nhiên. Nó có mặt trong nhiều tinh dầu cùng với β -pinen, chủ yếu trong tinh dầu thông, có khi chiếm tới 70-90% thành phần tinh dầu.



Tinh dầu thông là sản phẩm thu được khi đem chưng cất lôi cuốn bằng hơi nước nhựa thông thô trích từ thân cây thông. Phần nhựa rắn còn lại sau khi cất tinh dầu gọi là nhựa tùng hương hay colophan.

Tinh dầu thông cũng như nhựa tùng hương đều có nhiều ứng dụng quan trọng.

Trước đây tinh dầu thông thường dùng làm dung môi pha sơn nhưng ngày nay tinh dầu thông trở thành một loại nguyên liệu quan trọng của công nghiệp hoá học. Từ α -pinen tách được từ tinh dầu thông, người ta có thể thực hiện việc chuyển hoá nó thành hàng trăm chất khác nhau, trong số đó có những chất có giá trị cao dùng làm dược phẩm, hương liệu, thuốc trừ sâu v.v...

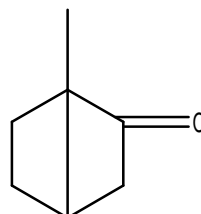
Nhựa tùng hương là hỗn hợp phức tạp trong đó thành phần axit nhựa chiếm tỷ lệ cao, đôi khi tới trên 90%. Nó được dùng trong nhiều ngành công nghiệp như giấy, vải, cao su, mực in, xi, xà phòng v.v...

Nước ta có rất nhiều rừng thông lớn ở cả hai miền Nam và Bắc với nhiều loài thông khác nhau như thông đuôi ngựa (*Pinus massoniana*), thông nhựa, thông ba lá, thông năm lá và thông hai lá dẹt. Các vùng thông tập trung ở miền bắc như Quảng Ninh, Nghệ An, Bắc Thái, Thanh Hoá v.v... ở miền Nam như Lâm Đồng, Gia Lai.

- Nhóm Camphan.

Chất tiêu biểu quan trọng nhất của nhóm này là dẫn xuất chứa oxi gọi là campho hay long não.

Campho $C_{10}H_{16}O$ là một xeton hai vòng có công thức cấu tạo như sau:



(+) Campho hoặc campho thường được điều chế bằng cách cất lôi cuốn với hơi nước gỗ cây long não *Cinnamoum camphora*. Loại cây này mọc nhiều ở Cao Bằng và Hà Tuyên, Bắc Thái v.v...

(+) Campho có mùi thơm đặc trưng, vị nóng và hắc, thăng hoá được ở nhiệt độ thường, không tan trong nước, dễ tan trong đa số dung môi hữu cơ.

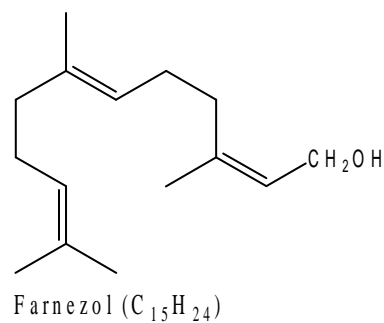
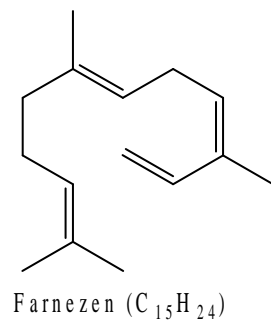
Campho có nhiều tác dụng về mặt sinh lý: kích thích hoạt động của tim nên dùng để chế thuốc hồi tĩnh cơ tim, hạ sốt, giảm đau, kích thích niêm mạc, có tính sát trùng, chữa đau bụng v.v... Ngoài ra campho còn dùng nhiều làm chất hoá dẻo trong công nghiệp nhựa xenluloit.

2) Seckitecpen (izo-C₅)₃

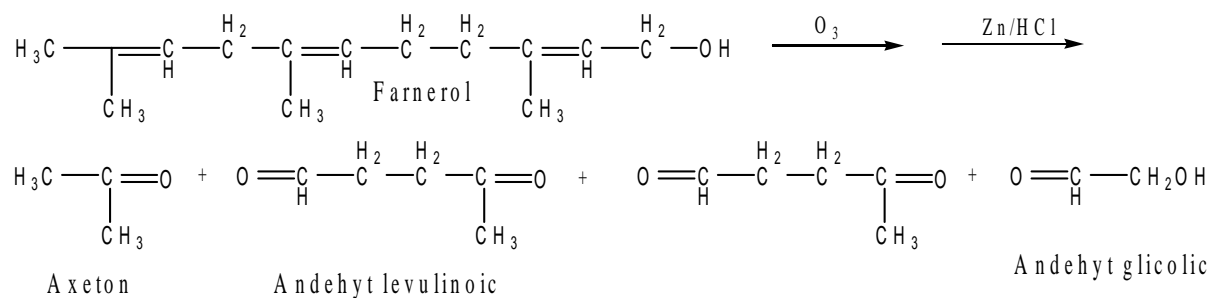
Seckitecpen có mạch cacbon là (izo-C₅)₃. Chúng có loại mạch hở, loại mạch vòng thường gặp trong thiên nhiên ở dạng hidrocarbon, ancol hoặc xeton.

a) Axilic seckitecpen (seckitecpen không vòng)

Seckitecpen không vòng gặp trong thiên nhiên ít hơn so với loại có vòng. Tiêu biểu cho loại axilic seckitecpen là farnezen và ancol tương ứng là farnezol (tách được từ tinh dầu cam quýt).

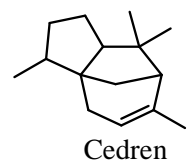
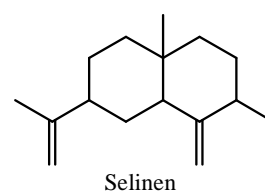
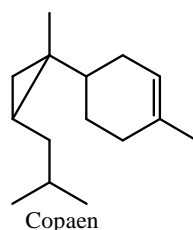
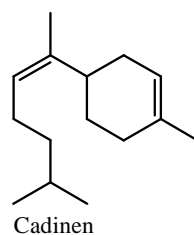
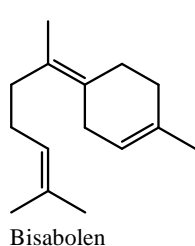


Farnezol tách được từ tinh dầu một số loài hoa. Công thức cấu tạo của nó được thiết lập nhờ dựa vào sản phẩm phản ứng ozon phân, vào quy tắt izopren và được khẳng định bằng quá trình tổng hợp geraniol.

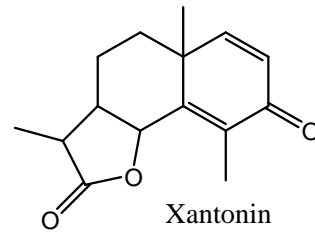
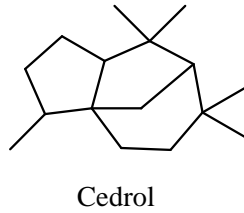
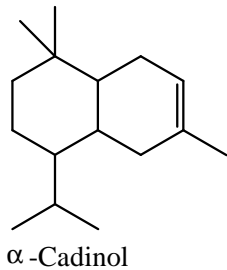


b) Xiclic seckitecpen (seckitecpen vòng)

Hidrocarbon seckitecpen có vòng gặp rất phổ biến trong giới thực vật. Chúng có cấu tạo khá phức tạp, phân tử gồm các vòng từ 3 đến 9 cạnh hoặc lớn hơn. Ví dụ:



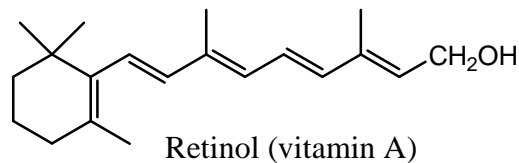
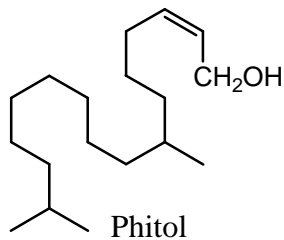
Các dẫn xuất chứa oxi của hidrocarbon xiclic secquitecpen rất phong phú. Có những chất có hoạt tính sinh học cao như xantonin đã được dùng làm thuốc trị giun đũa rất hiệu nghiệm.



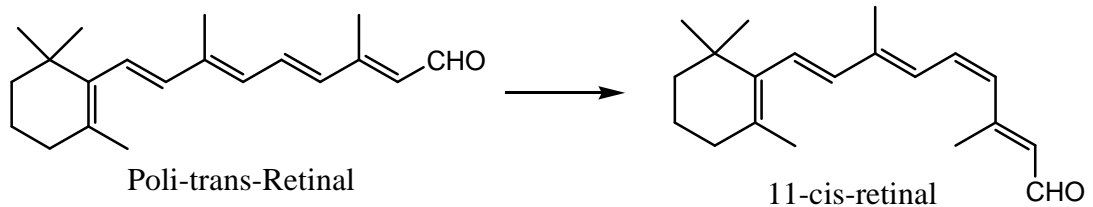
3) Các tectpen khác

a) Ditecpen ($(\text{iso-C}_5)_4$)

Có giá trị quan trọng là hai ancol ditecpen: phitol ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$) và retinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OH}$). Phitol ở dạng este tạo thành một nhánh của clorophin có trong chất diệp lục của cây xanh. Retinol hay vitamin A có trong lòng đỏ trứng, dầu gan cá...

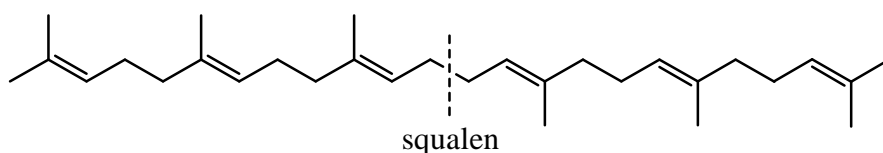


Gốc phityl có trong thành phần của vitamin E và vitamin K_1 và trong clorophinal (chất diệp lục). Retinol (vitamin A) khi vào trong cơ thể sẽ bị dehydro hoá thành poli-trans-retinal. Ở võng mạc, poli-trans-retinal kết hợp với protein và trở thành tác nhân tiếp nhận ánh sáng để đồng phân hoá thành 11-cis-retinal. Chính phản ứng quang đồng phân hoá retinal làm cơ sở hoá học của thị giác.

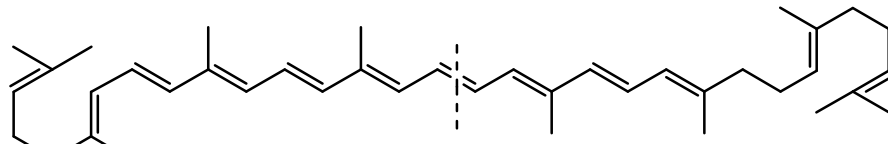


b) Tritecpen, $(\text{iso-C}_5)_6$, và tetratecpen, $(\text{iso-C}_5)_8$

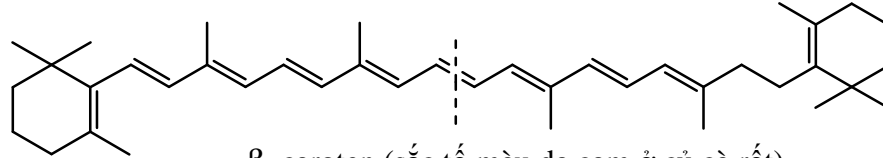
Hidrocarbon tritecpen quan trọng nhất là squalen ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$) (có nhiều trong dầu gan cá mập), được dùng làm nguyên liệu trong sinh tổng hợp nhiều steroid.



Hidrocarbon tetratecpen, $C_{40}H_{56}$ gặp rất phổ biến trong thiên nhiên. Chúng có màu từ vàng đến đỏ và tạo ra sắc tố của hoa quả. Ví dụ:



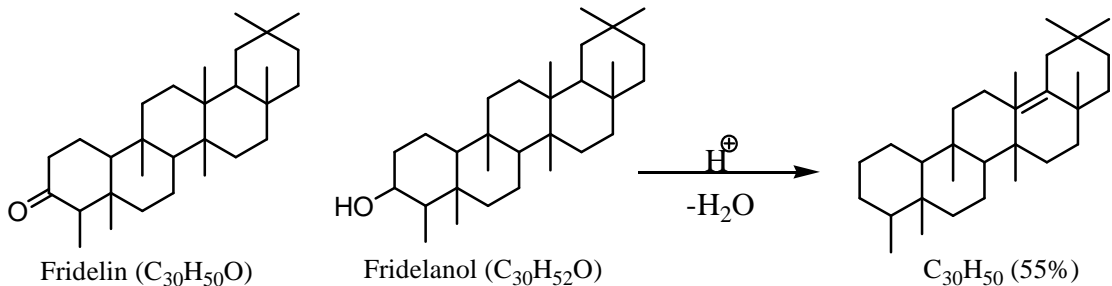
Lycopene (sắc tố màu đỏ ở quả cà chua)



β -caroten (sắc tố màu da cam ở củ cà rốt)

Ở giữa mỗi phân tử squalen, lycopene và β -caroten đều có một liên kết mà sự hình thành chúng không theo quy tắc isopren đầu nối với đuôi. Trong cơ thể, dưới tác dụng của enzym carotenaza, mỗi phân tử caroten được chuyển hoá thành 2 phân tử vitamin A. Liên kết duy nhất bị đứt là liên kết trái quy tắc isopren.

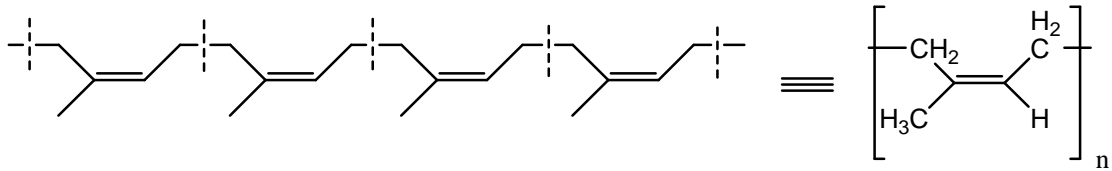
Các dẫn xuất chứa oxi của tritecpen và tetratecpen có khá nhiều và thường ở dạng đa vòng. Chẳng hạn, dạng 5 vòng sáu cạnh rất hay gặp trong tự nhiên mà đại diện là fridelin. Khi cho fridelanol tác dụng với axit, người ta thấy xảy ra sự chuyển vị cacbocation nhiều lần rất thú vị với hiệu suất 55%.



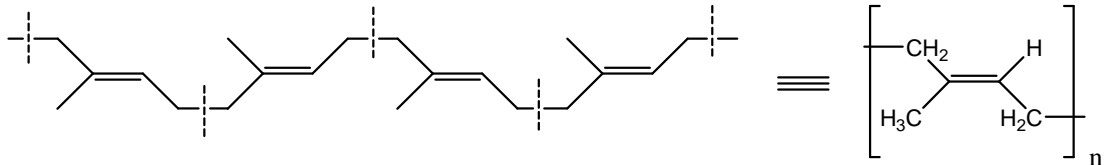
Cần chú ý rằng các tritecpen 5 vòng trên trông gần giống với loại hợp chất gọi là steroid. Tuy nhiên, bộ khung cacbon của steroid không phân thành các mắt xích iso- C_5 theo quy tắc isopren được.

c) Politecpen

Trong thiên nhiên, người ta gặp một số polime mà phân tử của chúng gồm hàng chục ngàn mắt xích iso- C_5 tạo thành. Đó là các politecpen. Quen thuộc nhất là cao su thiên nhiên mà mỗi mắt xích iso- C_5 có một liên kết đôi đều ở cấu hình cis:



“Đồng phân cấu hình” của cao su thiên nhiên là nhựa gutapecha, mà mỗi mắt xích iso-C₅ có một liên kết đôi ở cấu hình trans:



Chính do sự khác nhau về cấu hình của mắt xích iso-C₅ mà cao su thiên nhiên thì đàn hồi còn gutapecha thì giòn.

4) Sinh tổng hợp tecpenoit

Dưới tác dụng của ánh sáng, nhờ có chất diệp lục, từ CO₂ và H₂O, cây xanh tổng hợp được các chất hữu cơ đơn giản. Sau đó, nhờ các enzym, các phân tử đơn giản được biến đổi và kết hợp với nhau thành những phân tử phức tạp hơn. Sự tổng hợp tecpenoit ở cây xanh cũng xảy ra theo cách thức đó.

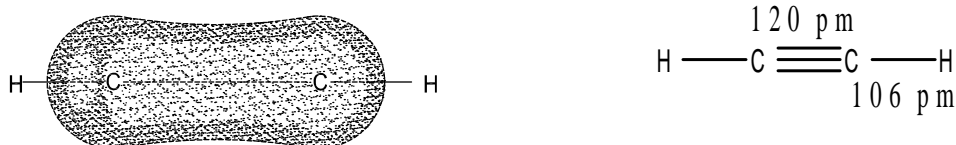
2.3. Ankin

Ankin cũng là loại hidrocacbon chưa no mạch hở, nhưng có liên kết ba trong phân tử. Mỗi phân tử ankin so với phân tử ankan tương ứng có ít hơn bốn nguyên tử hydro, do đó công thức phân tử chung của ankin là C_nH_{2n-2}, n ≥ 2. Khi n = 2 ta được chất đầu tiên của dãy đồng đẳng này là C₂H₂ tức là axetylen; n = 3 được metyl axetylen C₃H₄ v.v... Tất cả hợp thành dãy đồng đẳng axetylen.

2.3.1. Cấu tạo và gọi tên

1) Cấu trúc

Hai nguyên tử cacbon của liên kết ba ở trạng thái lai hoá sp. Mỗi nguyên tử C_{sp} dùng một obitan lai hoá để tạo liên kết với một nguyên tử hydro và một obitan lai hoá khác tạo liên kết σ với nguyên tử C_{sp} kia. Ở mỗi nguyên tử C còn hai obitan 2p không liên hợp (obitan p thuần khiết) mà trục của chúng vuông góc với nhau và vuông góc với trục liên kết. Hai obitan 2p có trục song song nhau (ở hai nguyên tử C khác nhau) lại xen phủ với nhau từng đôi một tạo thành hai liên kết π. Như thế, liên kết giữa hai nguyên tử C ở axetylen được đảm bảo bởi một liên kết σ và hai liên kết π đó là liên kết ba. Ở liên kết ba, mật độ electron π phân bố đều ở cả bốn phía của trục liên kết, chúng hợp với nhau thành dạng gần giống hình trụ. Độ dài liên kết ba C≡C là 120 pm ngắn hơn nhiều so với liên kết C—C (154 pm) và liên kết đôi C=C (133pm). Độ dài liên kết H—C_{sp} cũng ngắn hơn so với liên kết H—C_{sp3} và H—C_{sp2}. Hai nguyên tử C của liên kết ba và hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với chúng tạo thành một đường thẳng.



Ta nhận thấy rằng $r_{(C_{sp})} < r_{(C_{sp^2})} < r_{(C_{sp^3})}$ là do kích thước của obitan liên hợp sp nhỏ hơn obitan sp^2 và sp^3 . Điều đó đã làm cho độ âm điện của C_{sp} lớn hơn của C_{sp^2} và C_{sp^3} .

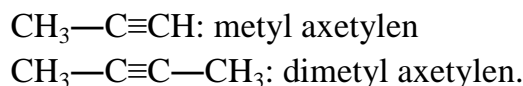
Ankin với liên kết ba ở giữa mạch (viết gọn là ankin giữa mạch) bền hơn ankin với liên kết ba ở đầu mạch (viết gọn là ankin đầu mạch) nhưng cả hai loại đều kém bền hơn so với dien đồng phân và tất nhiên càng kém bền hơn so với anken có cùng số nguyên tử C.

2) Đồng phân và danh pháp

Do đặc điểm về cấu trúc, ở ankin không có đồng phân hình học và từ C_5 trở lên mới có đồng phân mạch carbon. Về đồng phân cấu tạo, các ankin tương tự như anken, ngoài các đồng phân về mạch carbon còn có đồng phân về vị trí của liên kết ba. Nhưng khác với liên kết đôi của anken, liên kết ba trong ankin không tạo ra đồng phân lập thể.

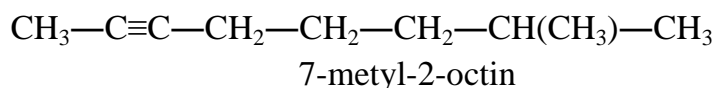
Theo danh pháp hợp lý, tên gọi các hidrocacbon chứa liên kết ba xuất phát từ tên của axetylen bằng cách gọi tên các gốc ankyl ở hai bên nối ba sau đó thêm tên axetylen.

Ví dụ:



Theo danh pháp quốc tế IUPAC, các hidrocacbon chứa liên kết ba gọi chung là ankin, chúng đều có đuôi tận cùng là in. Việc đánh số mạch chính bắt đầu từ nguyên tử carbon đầu mạch gần liên kết ba.

Ví dụ:



TÊN GỌI MỘT SỐ ANKIN ĐƠN GIẢN

Công thức	Tên lịch sử	Tên hợp lý	Tên quốc tế IUPAC
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	Axetylen	axetylen	Etin
$\text{CH}\equiv\text{C---CH}_3$	Anlilen	Metylaxetylen	Propin
$\text{CH}\equiv\text{C---CH}_2\text{---CH}_3$	Crotonilen	Etylaxetylen	1-butin
$\text{CH}_3\text{---C}\equiv\text{C---CH}_3$	Crotonilen	Dimetylaxetylen	2-butin
$\text{CH}_3\text{---C}\equiv\text{C---CH}_2\text{---CH}_3$	Valerilen	Metyletylaxetylen	2-pentin
$\text{CH}_3\text{---CH(CH}_3\text{)---C}\equiv\text{CH}$	Valerilen	Izopropylaxetylen	3-metyl-1-butin
$\text{CH}\equiv\text{C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	Valerilen	Propylaxetylen	1-pentin

Các gốc hiđrocacbon chứa liên kết ba gọi chung là ankinyl.

Ví dụ: $\text{CH}\equiv\text{C}-$ etinyl
 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ 2-propinyl

2.3.2. Tính chất vật lý

Các thành phần thấp C_2-C_4 trong dãy đồng đẳng ankin là những chất khí không màu. Các đồng đẳng cao hơn là những chất lỏng hoặc rắn.

Tỷ khối của các ankin cao hơn so với các anken tương ứng.

Các ankin tan trong nước nhiều hơn các hiđrocacbon khác.

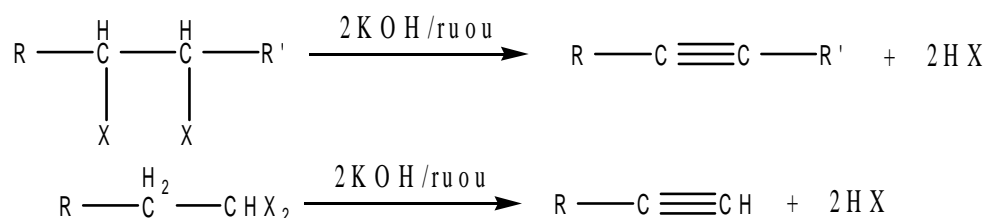
Các ankin có nhiệt độ sôi cao hơn so với các anken và ankan tương ứng.

Phổ hồng ngoại của các ankin có dải hấp thụ ở 2100 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị của liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}$. Các monoankylaxetylen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ có dải hấp thụ mạnh gần 3300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $\text{C}-\text{H}$ trong nhóm $\equiv\text{C}-\text{H}$. Như vậy, sự có mặt của nhóm $-\text{C}\equiv\text{CH}$ trong phân tử ankin có thể nhận ra dễ dàng nhờ phổ hồng ngoại. Tuy nhiên, liên kết ba trong ankin kiểu $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ lại khó phát hiện do không có dải hấp thụ của nhóm $\equiv\text{C}-\text{H}$ gần 3300 cm^{-1} và sự hấp thụ của liên kết $\text{C}\equiv\text{C}$ đôi khi quá yếu khó nhận ra.

2.3.3. Các phương pháp điều chế và ứng dụng

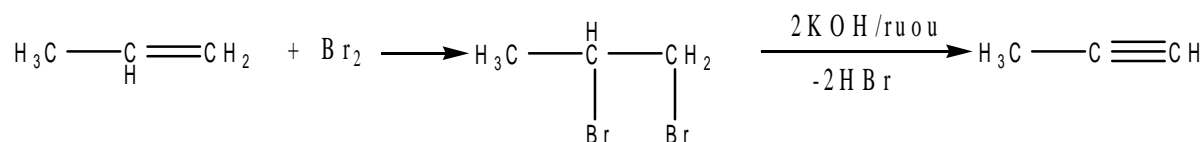
1) Đi từ dẫn xuất dihalogen

Các dẫn xuất dihalogen no có hai halogen đính ở hai nguyên tử cacbon bên cạnh nhau, hoặc cũng có thể dùng dẫn xuất dihalogen khi tương tác với dung dịch KOH-ruợu, sẽ bị tách hai phân tử hydro halogenua tạo ra liên kết ba:

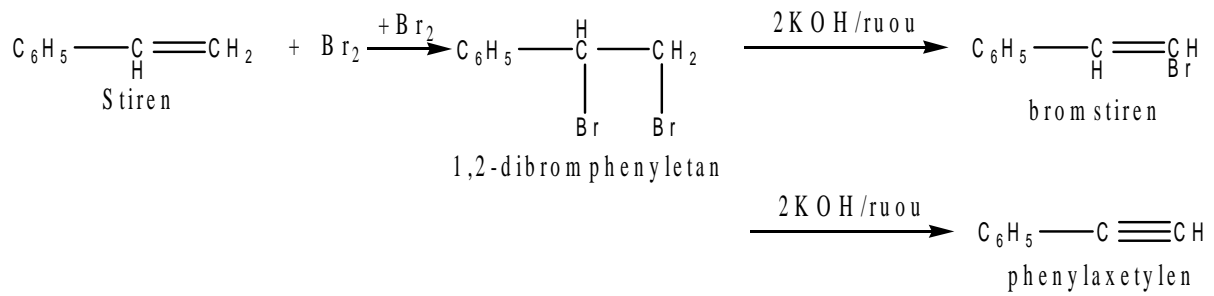


Nhờ phản ứng tách hai phân tử HX tạo ra liên kết ba, có thể chuyển hoá liên kết đôi thành liên kết ba.

Ví dụ:

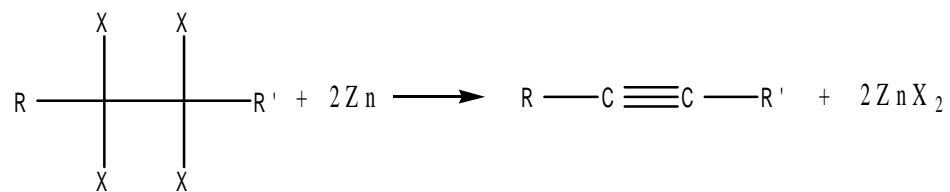


Phản ứng tách hydro bromua có thể tiến hành qua hai giai đoạn. Ví dụ, dẫn xuất dibromphenyl dễ bị tách một phân tử hydro bromua để tạo thành bromstiren, sau đó lại tách phân tử hydro bromua thứ hai, giai đoạn này khó khăn hơn giai đoạn trước tạo ra phenylaxetylen:



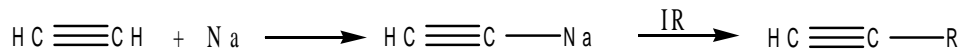
2) Đi từ dẫn xuất tetrahalogen

Cho dẫn xuất tetrahalogen có bốn halogen dính vào hai carbon liền nhau tác dụng với bột kẽm cũng tạo ra được liên kết ba.

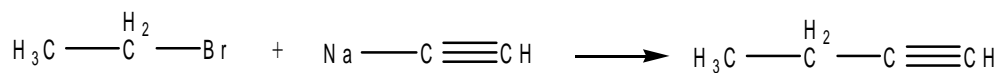


3) Điều chế đồng đẳng của axetylen đi từ axetylen

Nhờ khả năng có thể chuyển hoá axetylen thành dẫn xuất cơ kim (dẫn xuất natri) nên có thể tổng hợp được các đồng đẳng cao của axetylen khi cho dẫn xuất này tác dụng với dẫn xuất halogen theo sơ đồ sau:



Ví dụ: từ axetylen và etyl bromua có thể tổng hợp ra etylaxetylen.

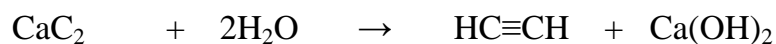


4) Điều chế axetylen

Trong dãy đồng đẳng ankin, axetylen là thành phần đầu tiên, đồng thời cũng đóng vai trò quan trọng nhất trong thực tế nên được sản xuất với qui mô lớn trong công nghiệp.

a) Đi từ canxi cacbua

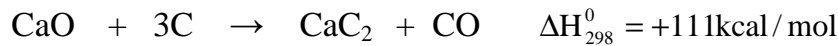
Phương pháp quan trọng nhất và thông dụng nhất trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm là thủy phân canxi cacbua, thường gọi là đất đèn. Cho canxi cacbua tiếp xúc với nước sẽ giải phóng khí axetylen bay lên:



Trong công nghiệp sự thủy phân có thể tiến hành theo phương pháp ướt (cũ) hoặc theo phương pháp khô (mới). Phương pháp ướt dùng nhiều nước. Phương pháp khô

dùng ít nước hơn, chỉ cần lượng nước bằng 1/10 lượng nước dùng trong phương pháp ướt. Trong lò phản ứng theo phương pháp khô, người ta cho nước vào canxi cacbua, phản ứng phát nhiệt và làm cho toàn khối nóng lên tới 115⁰C, nước dư cũng bay hơi chỉ còn lại khối vôi rắn. Hơi nước lẫn với khí axetylen bay ra sẽ được ngưng tụ trong tháp ngưng.

Canxi cacbua được điều chế từ than đá và vôi sống trong lò điện ở nhiệt độ gần 2500⁰C:



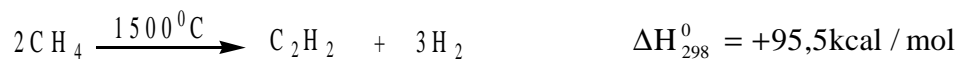
Đây là một phản ứng thu nhiệt, đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng lớn.

Canxi cacbua là những tinh thể rắn. Mạng lưới tinh thể gồm những ion Ca²⁺ và C₂²⁻ (—C≡C—); các ion C₂²⁻ rất không bền khi gặp nước, chúng sẽ lập tức chiếm lấy các ion H⁺ của phân tử H₂O tạo ra axetylen và các ion HO⁻.

Axetylen điều chế từ canxi cacbua thường có chứa một lượng nhỏ các khí khác như NH₃, PH₃, AsH₃, S(CH=CH₂)₂, vinylaxetylen v.v... Các tạp chất này có thể được loại trừ ra bằng cách cho hỗn hợp khí đi qua dung dịch kali bicromat trong axit sunfíc hoặc qua các dung dịch oxi hoá khác.

b) Đi từ metan

Trong lò điện (ở nhiệt độ khoảng 1500⁰C), khí metan bị nhiệt phân tạo thành axetylen:



Tính toán nhiệt động cho thấy rằng điều kiện cân bằng làm thuận lợi cho sự tạo thành axetylen ở nồng độ trên 1200⁰C. Tuy nhiên, ở nhiệt độ này, axetylen lại dễ bị phân huỷ thành cacbon và hydro. Mặt khác, dưới 1200⁰C có mặt hydro axetylen cũng không bền về mặt nhiệt động. Vì vậy, cần làm lạnh ngay hỗn hợp khí sau khi ra khỏi khu vực phản ứng. Ở nhiệt độ dưới 100⁰C, axetylen không bị phân huỷ nhờ tính trơ của phân tử.

Phản ứng nhiệt phân metan làm tăng thể tích, vì vậy, sự tiến hành phản ứng dưới áp suất thấp thuận lợi cho sự tạo thành axetylen.

Phản ứng này đã được áp dụng trong công nghiệp với nhiều phương pháp tiến hành cụ thể khác nhau. Chẳng hạn, người ta cho metan đi vào lò dưới áp suất thường, cho bật tia lửa điện giữa hai điện cực kim loại trong một thời gian ngắn (bằng một phần giây), sau đó làm lạnh ngay hỗn hợp khí đi ra bằng nước. Khí thu được chứa 12-15% axetylen (về lý thuyết có thể đạt tới 25%), axetylen lại được tách ra bằng cách hoà tan trong nước dưới áp suất cao. Sản phẩm phụ là diaxetylen C₄H₂ có tính nổ dễ dàng.

Cũng có thể dùng phương pháp đốt cháy từng phần bằng cách cho hỗn hợp metan và oxi đi qua những ngọn lửa đặc biệt. Nhiệt toả ra do phản ứng đốt cháy dùng để cung cấp cho phản ứng nhiệt phân thu nhiệt. Trong hỗn hợp khí tạo thành, ngoài 8-10% axetylen, còn có H₂, CO, CO₂.

c) Tổng hợp trực tiếp

Năm 1860, Bectolo là người đầu tiên đã tiến hành tổng hợp axetylen từ cacbon và hydro:



Phản ứng diễn ra trong vòng cung lửa điện giữa hai điện cực bằng than. Tính toán nhiệt động chứng tỏ rằng, cân bằng chỉ lệch về phía phải ở nhiệt độ rất cao (trên 3000°C). Do đó, phản ứng này không được áp dụng trong thực tế và chỉ có ý nghĩa về mặt lý thuyết.

5) **Ứng dụng**

a) Làm nhiên liệu

Khi axetylen cháy trong oxi nhiệt độ ngọn lửa có thể đạt tới 3000°C vì thế đèn xì axetylen-oxi được dùng để hàn và cắt kim loại. Nguồn cấp axetylen cho đèn xì có thể là một thùng phản ứng đơn giản để thủy phân canxi cacbua kỹ thuật (gọi là đất đèn) hoặc có thể là các bình thép chứa chất xốp và axeton hoà tan axetylen ở áp suất 12 đến 15 at (ở áp suất đó 1 thể tích axeton hoà tan được 300 thể tích axetylen).

Axetylen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng chói. Vì thế trước kia người ta dùng canxi cacbua kỹ thuật nạp vào bình thép có van cho nước nhỏ xuống từ từ rồi đốt khí axetylen sinh ra để thắp sáng. Canxi cacbua kỹ thuật chứa nhiều tạp chất có màu đen nên được gọi là đất đèn.

Khi đất đèn phản ứng với nước, ngoài C_2H_2 còn tạo ra H_2S , PH_3 , NH_3 ... chúng tạo ra mùi hôi gọi là mùi đất đèn.

b) Làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ

Trước những năm năm mươi của thế kỷ 20, công nghiệp tổng hợp hữu cơ dựa trên nguyên liệu chính là axetylen. Từ axetylen người ta điều chế được axetandehyt (cộng nước), vinyl clorua (cộng HCl), vinyl axetylen (dime hoá) rồi butadien và cloropren, acrilonitril (cộng HCN), vinyl axetat (cộng CH_3COOH), ankyl vinyl ete (cộng ancol)... Các chất này dùng để sản xuất hoá chất hữu cơ cơ bản khác và quan trọng hơn là để tổng hợp các polime sản xuất ra các chất dẻo và cao su tổng hợp.

Ngày nay, nhờ sự phát triển vượt bậc của công nghệ hoá dầu, các hoá chất hữu cơ cơ bản trên đều được sản xuất từ etylen hoặc từ các hidrocarbon thu được khi cracking dầu mỏ bằng các phương pháp kinh tế hơn và ít ảnh hưởng đến môi trường hơn.

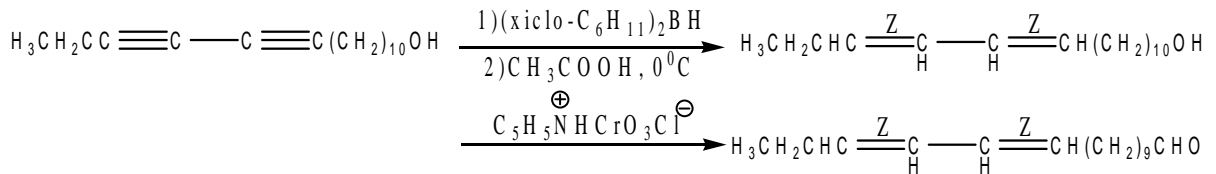
c) Tổng hợp các hợp chất có hoạt tính sinh học

Nếu như ngành công nghiệp hoá học trên cơ sở axetylen ngày này hầu như đã bị thay thế bởi công nghiệp hoá học trên cơ sở etylen thì việc tổng hợp các hợp chất có hoạt tính sinh học từ axetylen lại có những bước phát triển mạnh mẽ và thu được những thành tựu to lớn.

Dẫn chứng tiêu biểu là việc tổng hợp các pheromon. Đó là các hợp chất hóa học do sinh vật tiết ra để thông tin cho nhau. Pheromon có tính chất hấp dẫn, lôi cuốn đồng loại khác giới gọi là pheromon hay là chất dụ dẫn giới. Sử dụng chất dẫn dụ giới người

ta có thể tập trung côn trùng (chẳng hạn bướm đục) đến địa điểm đặt thuốc để tiêu diệt chúng mà không cần phải phun thuốc tràn lan trên đồng ruộng.

Rất nhiều pheromon giới của côn trùng có chứa trong phân tử những liên kết đôi biệt lập hoặc liên hợp có cấu hình xác định (E hoặc Z). Phương pháp thuận lợi để tổng hợp ra chúng là điều chế ra các ankin tương ứng bằng các phương pháp khử lựa cộn lập thể. Hãy xem một ví dụ để tổng hợp pheromon giới dụ dẫn bướm sâu hai cam quýt với hai liên kết đôi cấu hình Z.



Ngoài việc sử dụng trong tổng hợp peromon, axetylen và các ankin còn được dùng trong tổng hợp một số hoạt chất tương tự hocmon dùng trong y dược.

2.3.4. Tính chất hoá học

1) Bản chất, đặc điểm của liên kết ba $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$

Liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}$ được tạo nên bởi hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp tức là kiểu lai hoá đường thẳng. Trong liên kết ba có một liên kết σ do sự xen phủ trực của hai electron lai hoá còn hai liên kết π do sự xen phủ bên của hai cặp electron π . Các trục của các electron π tạo thành hai mặt phẳng thẳng góc với nhau, giao tuyến của hai mặt phẳng đó là đường nối tâm hai nguyên tử cacbon.

Mức độ liên kết của các nguyên tử cacbon trong liên kết ba lớn hơn trong liên kết nên làm cho liên kết ba ngắn hơn. Độ dài liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}$ bằng $1,20\text{A}^0$ trong khi đó độ dài liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ là $1,34\text{A}^0$ và độ dài liên kết đơn $\text{C}-\text{C}$ là $1,54\text{A}^0$. Về năng lượng liên kết, đối với liên kết ba là $1,99,6\text{ kcal/mol}$, của liên kết đôi là $145,8\text{ kcal/mol}$ và của liên kết đơn là $82,6\text{ kcal/mol}$. Mật độ electron π tập trung chủ yếu ở khoảng giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử cacbon, nên khu vực bên ngoài của hai hạt nhân tương đối nghèo mật độ electron. Điều đó giải thích khả năng phản ứng kém của liên kết ba so với liên kết đôi trong các phản ứng công electrophin.

Một đặc điểm đáng chú ý nữa là các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp có độ âm điện lớn hơn của cacbon lai hoá Csp^2 và cacbon lai hoá Csp^2 lại có độ âm điện lớn hơn Csp^3 . Kết quả là trong liên kết $\equiv\text{C}-\text{H}$ có sự phân cực mạnh $\equiv\text{C}\leftarrow\text{H}$ làm tăng momen lưỡng cực của liên kết và làm tăng khả năng của hydro tách ra dưới dạng proton. Thực tế, tính axit của axetylen lớn hơn so với etylen và etan.

Dưới đây là một số đặc điểm về cấu tạo và liên kết trong các phân tử etan, etylen và axetylen:

Hiđrocacbon	Lai hoá	Độ âm điện của C (eV)	Bán kính nguyên tử C (A^0)	Độ dài liên kết C—H (A^0)	Momen lưỡng cực (D)	Hằng số phân li axit K_a
CH_3-CH_3	sp^3	2,50	0,722	1,102	0,307	$<10^{-40}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	sp^2	2,69	0,74	1,081	0,692	10^{-40}
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	sp	2,75	0,69	1,064	1,05	10^{-22}

Các phản ứng của ankin có thể chia thành ba loại: phản ứng cộng, phản ứng trùng hợp. Và đối với những ankin $R-C\equiv C-H$ và axetylen thì có thêm những phản ứng của nguyên tử hydro đính với cacbon mang nối ba.

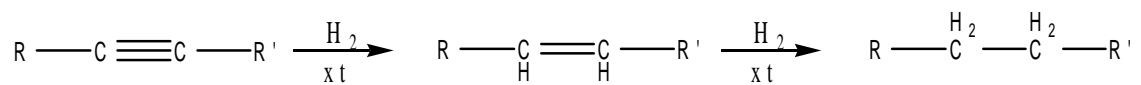
2) Phản ứng cộng

Các phản ứng cộng vào liên kết ba diễn ra qua hai giai đoạn: giai đoạn thứ nhất chuyển nối ba thành nối đôi và giai đoạn thứ hai chuyển nối đôi thành nối đơn.

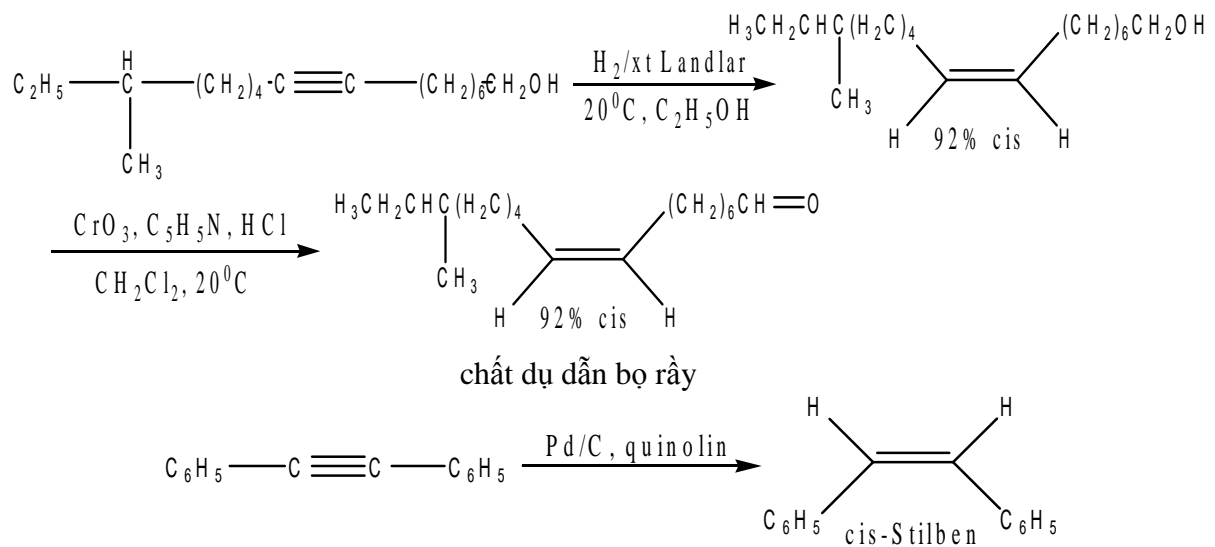
a) Phản ứng hydro hoá

* Hydro hoá xúc tác.

Khi có xúc tác kim loại như Ni, Pt, Pd, ankin cộng với hydro đầu tiên tạo ra anken nhưng anken lại phản ứng ngay với hydro tạo thành ankan:

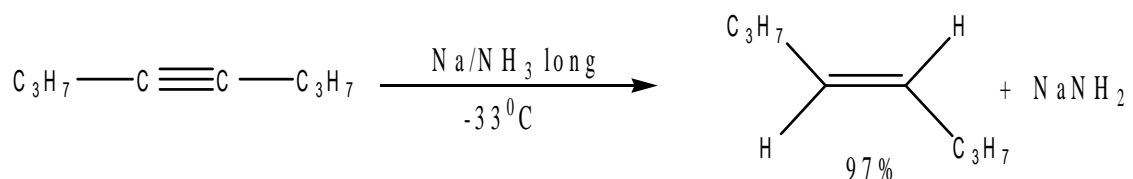


Muốn phản ứng dừng lại ở giai đoạn tạo ra anken thì cần làm giảm hoạt tính của xúc tác, làm yếu xúc tác bằng những tác nhân thích hợp. Chẳng hạn Pd/CaCO₃ phản hoạt hoá bằng (CH₃COO)₂Pb (xúc tác Lindlar) hoặc Pd/C tẩm quinolin hay piridin đều xúc tác cho phản ứng chỉ đến giai đoạn tạo ra anken cấu hình cis. Ví dụ điển hình là việc tạo ra cấu hình cis trong tổng hợp chất dụ dẫn bộ rầy (pheromon) hoặc cis-stilben:

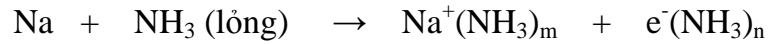


* Khử bằng Na/NH₃ lỏng.

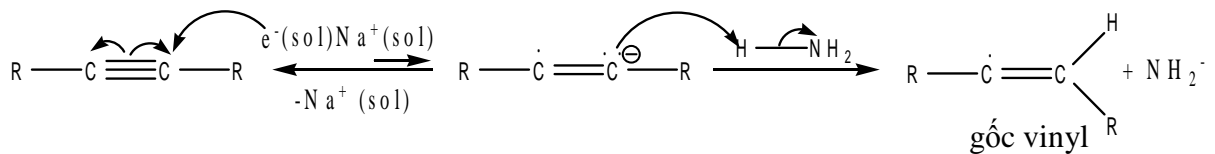
Để có anken cấu hình trans, người ta khử ankin bằng Na trong amoniắc lỏng. Ví dụ:



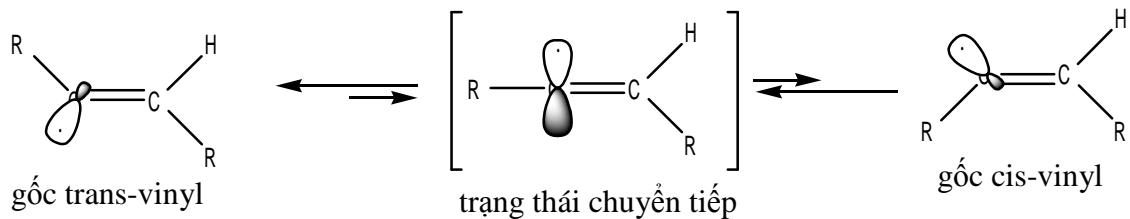
Tính đặc thù lập thể của phản ứng khử ankin bằng Na/NH₃ lỏng được giải thích bởi cơ chế phản ứng. Natri cũng như các kim loại kiềm khác khi hoà tan vào trong amoniắc lỏng tạo ra dung dịch màu xanh thẫm là do tạo thành electron solvat hoá e⁻(NH₃)_n (viết gọn là e⁻(sol)).



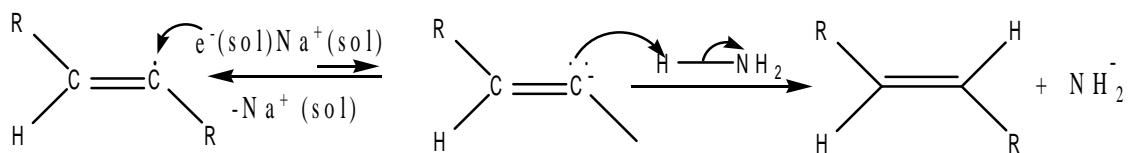
Electron solvat hoá (có bản chất như gốc tự do) cộng vào liên kết ba biến ankin thành anion gốc (vừa mang điện tích âm vừa mang electron độc thân). Anion gốc này lấy một proton từ NH₃ để tạo gốc vinyl bền hơn.



Dạng cis và dạng trans của gốc vinyl có thể chuyển đổi cho nhau qua trạng thái chuyển tiếp mà ở đó nguyên tử carbon mang electron độc thân ở trạng thái lai hoá sp. Cũng giống như anken, gốc ở dạng trans bền hơn:

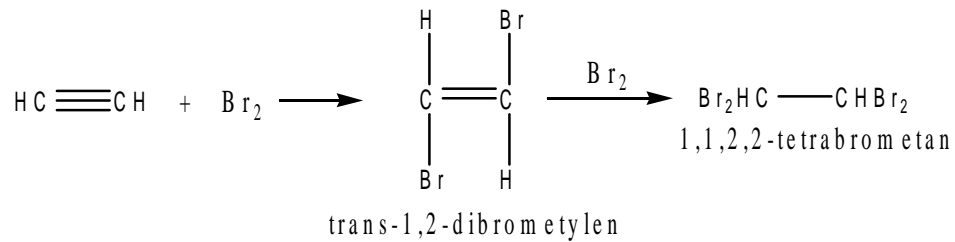


Gốc trans-vinyl nhận một electron solvat hoá (để ghép đôi electron) trở thành anion trans-vinyl. Tiếp theo anion vinyl ngắt lấy một proton từ amoniắc và tạo thành trans-anken:



b) Cộng halogen

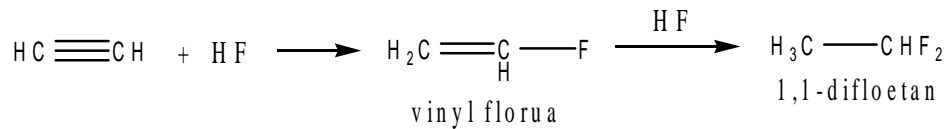
Cũng như phản ứng hydro hoá, phản ứng cộng halogen xảy ra theo hai giai đoạn. Ví dụ, khi cho brom cộng vào axetylen, giai đoạn đầu sẽ cho trans-1,2-dibrometylen và giai đoạn sau cho 1,1,2,2-tetrabrometan:



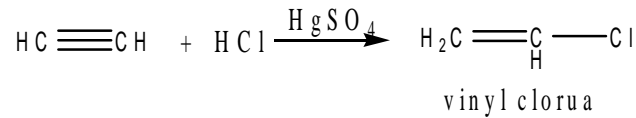
Đối với clo, trong điều kiện thường, phản ứng xảy ra quá mãnh liệt toả nhiều nhiệt nên gây phản ứng phân huỷ. Trong điều kiện kỹ thuật, người ta thực hiện được phản ứng cộng clo trực tiếp vào axetylen trong những khối xốp.

c) Cộng hydro halogenua

Phản ứng cộng hydro halogenua khó hơn phản ứng cộng halogen. Tác dụng của hydro florua khan vào axetylen bắt đầu cho vinyl florua và sau đó cho 1,1-difloetan.

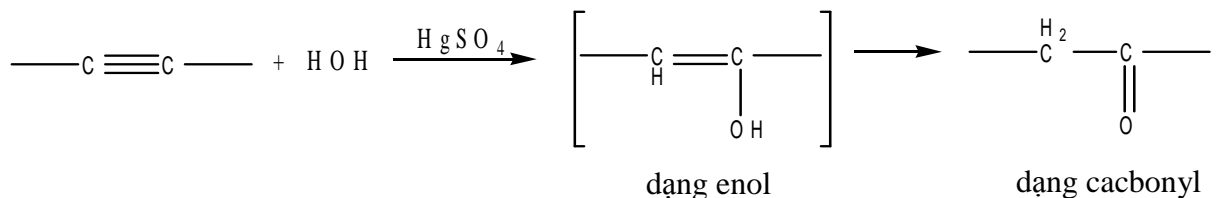


Trong kỹ thuật tổng hợp nhựa polivinyl clorua (PVC), muốn điều chế ra vinyl clorua người ta cho axetylen tác dụng với hydro clorua trên xúc tác thuỷ ngân clorua ở 120 – 150°C:

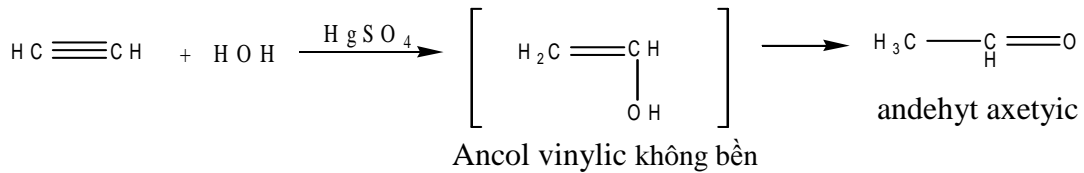


d) Cộng nước

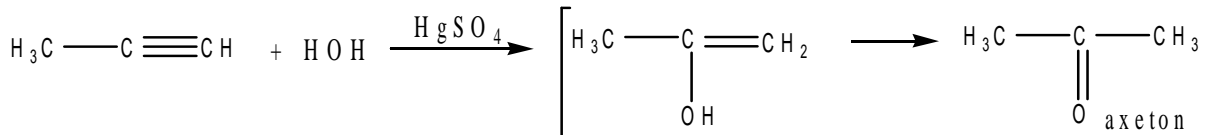
Phản ứng cộng HOH vào axetylen và đồng đẳng của nó được Kucherop nghiên cứu năm 1881. Phản ứng tiến hành bằng cách cho ankin đi vào dung dịch axit sunfuric loãng có chứa thuỷ ngân sunfat đóng vai trò xúc tác. Phản ứng qua giai đoạn trung gian là dạng enol không bền nên nó đồng phân hoá thành hợp chất cacbonyl theo sơ đồ chung sau:



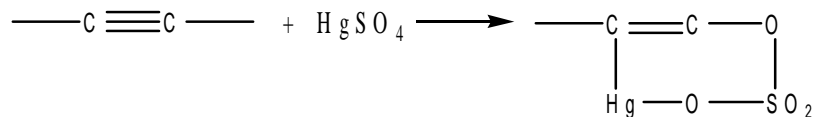
Nếu đi từ axetylen, giai đoạn trung gian là ancol vinylic không bền, cuối cùng ta được axetandehyt:



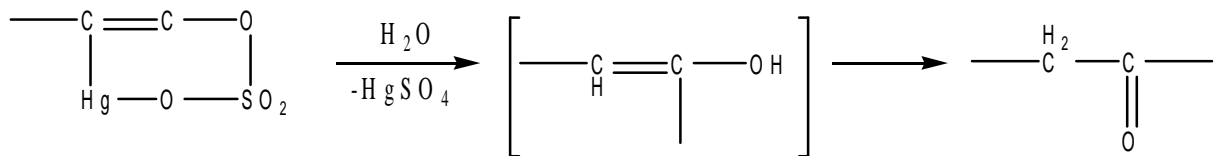
Các đồng đẳng của axetylen khi cộng HOH sẽ tạo ra xeton theo quy tắt Maccopnhicop. Ví dụ:



Theo Kucherop, trước hết thủy ngân sunfat kết hợp với phân tử ankin tạo ra một hợp chất phức ít tan:



Sau đó, hợp chất phức này bị thủy phân, cho hợp chất cacbonyl và lại giải phóng thủy ngân sunfat:

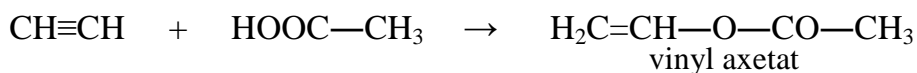
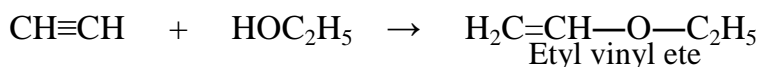


Phản ứng kucherop có ý nghĩa quan trọng trong kỹ thuật. Nhờ phản ứng này, xuất phát từ axetylen cũng như từ các ankin khác, có thể tổng hợp ra nhiều hợp chất hữu cơ làm nguyên liệu trong công nghiệp hoá học.

e) Cộng ancol và cộng axit cacboxylic

Tương tự phản ứng cộng HOH, dưới tác dụng xúc tác của thủy ngân sunfat (hoặc tốt hơn dùng xúc tác $\text{CCl}_3\text{---COOH}$, BF_3 và HgO), axetylen có thể cho phản ứng cộng với ancol tạo ra ete vinylic, cộng với axit cacboxylic tạo ra este của ancol vinylic.

Ví dụ:

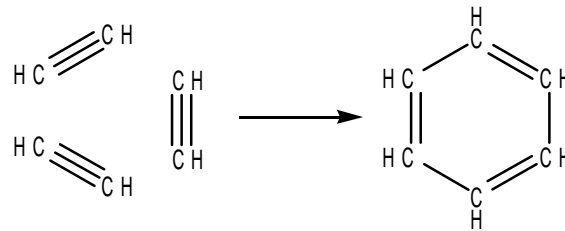


Các ete vinylic cũng như este vinylic đều có thể dùng làm nguyên liệu tổng hợp polime có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật.

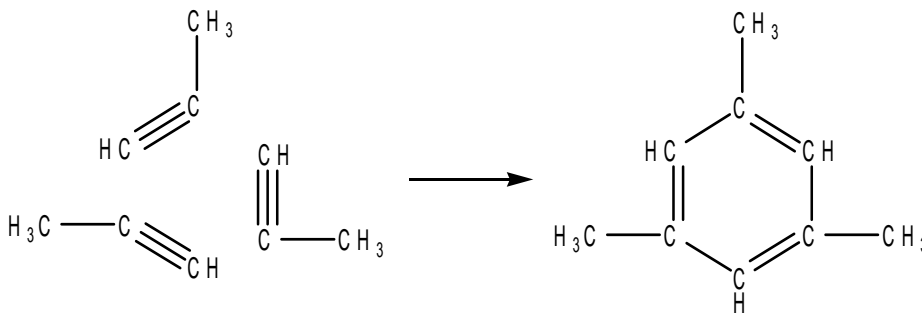
3) Phản ứng trùng hợp

a) Trùng hợp mạch vòng

Khi cho axetylen đi qua ống nung đỏ tới $600-800^{\circ}\text{C}$, axetylen sẽ trùng hợp lại cho một chất như nhựa, có chứa sản phẩm chính là benzen (tới 28%), cùng với những sản phẩm phụ như toluen, naphtalen và các hidrocarbon thơm ngưng tụ khác tương tự các sản phẩm chung cất nhựa than đá:

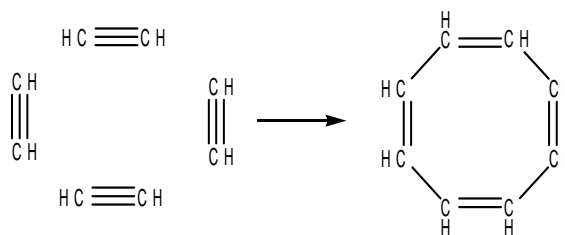


Các đồng đẳng của axetylen trùng hợp trong điều kiện nhẹ nhàng hơn, dưới tác dụng xúc tác của axit sunfuric đặc. Trong điều kiện đó, metylaxetylen trùng hợp cho trimetylbenzen đối xứng:



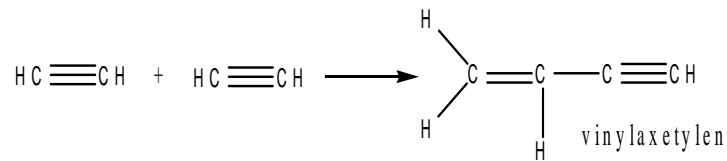
Khi có xúc tác điều chế từ tetracacbonyl niken và triphenyl photphin $(\text{CO})_4\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ở nhiệt độ $60-70^{\circ}\text{C}$, axetylen sẽ trùng hợp thành benzen với hiệu suất 80%.

Dưới tác dụng xúc tác của niken xianua ở 20at và $60-70^{\circ}\text{C}$, axetylen trùng hợp nhanh chóng thành xiclooctatetraen với hiệu suất cao:



b) Trùng hợp mạch thẳng

Dưới tác dụng xúc tác của muối đồng I, axetylen trùng hợp hai phân tử (dime hoá) tạo ra vinylaxetylen:



Phản ứng này có ý nghĩa quan trọng vì từ vinylaxetylen, có thể điều chế ra butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cộng hydro) và cloropren $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (cộng HCl) là những nguyên liệu tổng hợp cao su nhân tạo.

* Axetylen cũng có thể trùng hợp ba phân tử tạo thành $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ hoặc bốn phân tử cho $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Khi có mặt bột đồng và vết oxi ở 200-250⁰C, axetylen trùng hợp thành một polime $(\text{CH})_n$ gọi là cupren. Đó là một chất bột vô định hình, khối lượng phân tử rất lớn, không tan trong nước và các dung môi hữu cơ. Thông thường dùng làm chất cách điện.

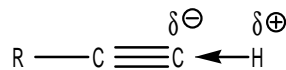
4) Tính axit yếu và phản ứng thế với kim loại

a) Tính axit yếu

Nguyên tử hydro đính vào nguyên tử cacbon mang liên kết ba rất linh động, nó có tính axit yếu và có thể tham gia phản ứng thế với kim loại. Phản ứng này là phản ứng đặc trưng nhất của các ankin có hydro đính vào cacbon mang nối ba.

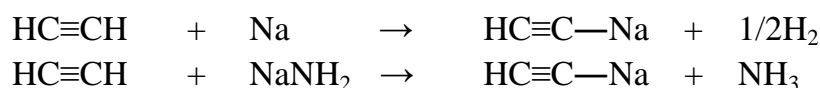
Trong axetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ có hai nguyên tử hydro đều đính vào cacbon mang nối ba. Axetylen có tính axit yếu hơn của nước nhưng lại mạnh hơn của amoniác (tới 10^{13} lần) và hơn của etylen và etan ít nhất tới 10^{18} lần.

Nguyên nhân tính linh động lớn của hydro trong axetylen so với trong etylen và etan là do độ âm điện của các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá khác nhau. Ta biết rằng obitan s có kích thước nhỏ hơn obitan p (gần hạt nhân hơn) nên bị hạt nhân hút mạnh hơn. Hàm lượng obitan s ở orbital lai hoá sp lớn hơn ở sp^2 và sp^3 . Do đó cacbon lai hoá sp có độ âm điện lớn nhất rồi đến cacbon lai hoá sp^2 và kém nhất là cacbon lai hoá sp^3 . Do độ âm điện của cacbon lai hoá sp lớn nên liên kết C—H của cacbon mang liên kết ba phân cực mạnh, tăng cường khả năng proton hoá của nguyên tử hydro cũng như khả năng thế với kim loại.



b) Phản ứng thế với kim loại kiềm và kiềm thổ

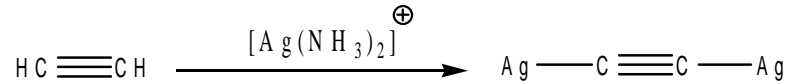
Khi cho axetylen đi qua natri kim loại đun nóng ở nhiệt độ 150⁰C hoặc đi qua dung dịch lỏng natri amida NaNH_2 sẽ tạo ra dẫn xuất thế natri axetylenua.



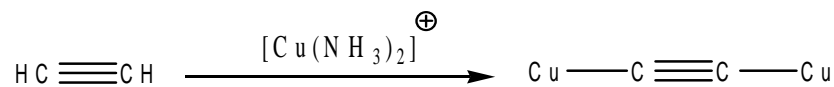
Đun nóng mononatri axetylenua tới khoảng 220°C sẽ tạo ra dẫn xuất dinatri axetylenua Na_2C_2 . Canxi cacbua CaC_2 thực chất là canxi axetylenua có chứa ion C_2^{2-} .

c) Phản ứng thế với kim loại khác

Khi cho axetylen đi vào dung dịch bạc nitrat trong amoniắc sẽ tạo ra kết tủa bạc axetylenua màu xám bạc Ag_2C_2 :

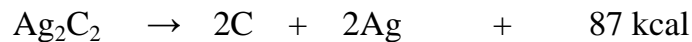


Cũng tương tự, khi cho axetylen đi qua dung dịch đồng clorua trong amoniắc sẽ tạo ra kết tủa vô định hình màu đỏ gạch của đồng axetylenua Cu_2C_2 .



Các phản ứng với muối bạc và muối đồng dùng để nhận ra axetylen và cũng có thể dùng để tách các ankin có hydro đính ở cacbon mang nối ba ra khỏi các đồng đẳng khác.

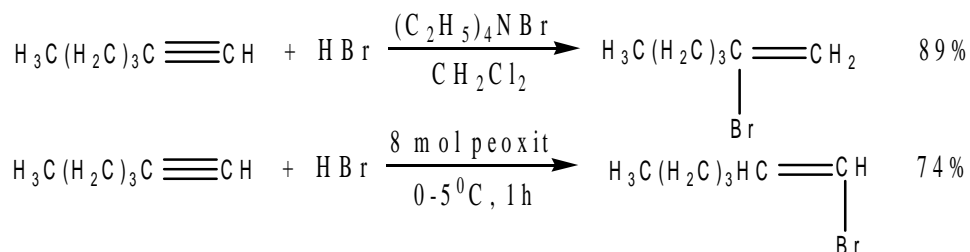
Các axetylenua đồng và bạc bền vững ở trong nước. Chúng chỉ bị thủy phân bởi axit mạnh, tái tạo lại axetylen. Điều đó chứng tỏ các liên kết cacbon kim loại trong axetylen này mang tính chất cộng hoá trị nhiều hơn so với các axetylenua kim loại kiềm, kiềm thổ. Các axetylenua bạc và đồng khi khô rất dễ nổ mạnh, giải phóng kim loại và cacbon đồng thời toả ra một nhiệt lượng lớn. Ví dụ:



5) Một số phản ứng cộng khác

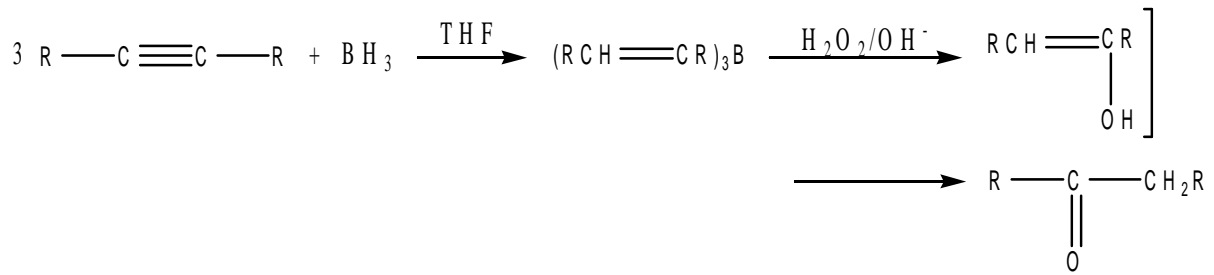
a) Cộng gốc

Khi có mặt peoxit hoặc chiếu sáng. HBr cộng vào ankin trái với quy tắc Maccopnicop. So sánh phản ứng cộng electrophin và phản ứng cộng gốc:



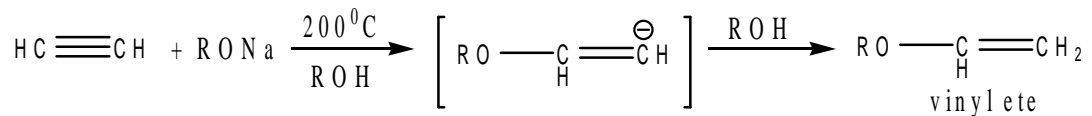
b) Cộng bohidrua

Hydrobo hoá ankin xảy ra tương tự như hydrobo hoá anken. Điểm khác biệt là sau khi chế hoá với $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$ thì không thu được enol mà thu được xeton.

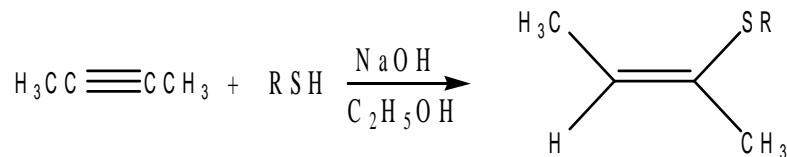


c) Cộng nucleophin

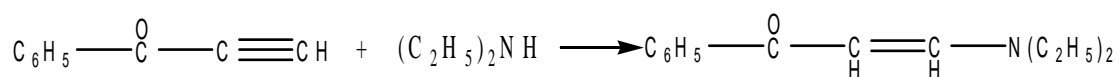
Do nguyên tử cacbon mang nối ba ở trạng thái lai hoá sp có độ âm điện lớn hơn Csp^2 vì vậy, khác với anken ở ankin có phản ứng cộng theo kiểu nucleophin (A_{N}) khi có tác nhân Nucleophin tấn công ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Ví dụ phản ứng của axetylen với ancolat kim loại kiềm ở nhiệt độ cao tạo ra vinyl ete.



Tương tự, ion thiolat cộng vào ankin tạo thành vinyl thioete.



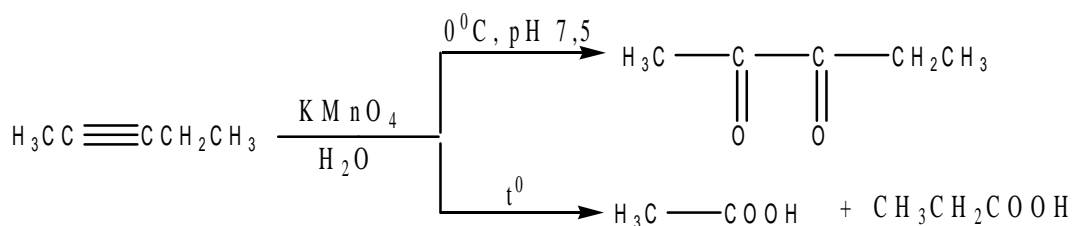
Phản ứng cộng amin vào ankin hoạt hoá nhờ nhóm hút electron cũng thuộc loại cộng nucleophin. Ví dụ:



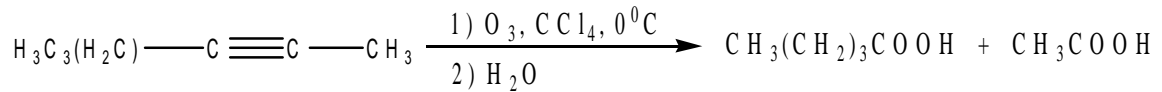
6) Phản ứng oxi hoá

a) Oxi hoá giữ mạch và cắt mạch cacbon.

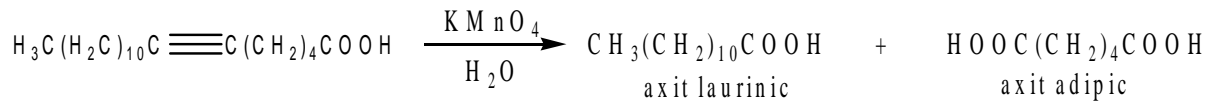
Ankin làm mất màu tím của dung dịch KMnO_4 giống như anken. Đầu tiên có lẽ tạo ra vixinal dienol. Nhưng phải ở nhiệt độ thấp và môi trường trung tính phản ứng mới dừng lại ở giai đoạn tạo thành α -dixeton (giữ nguyên mạch cacbon). Còn nếu không khống chế pH của môi trường và không làm lạnh thì mạch cacbon bị cắt tại chỗ có liên kết ba tạo ra axit cacboxylic. Ví dụ:



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

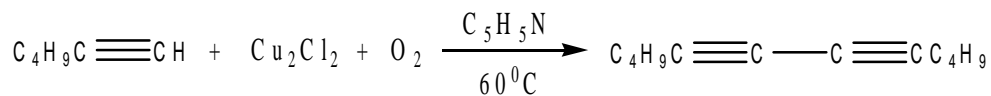
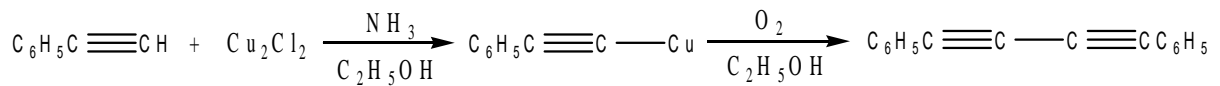


Phản ứng oxi hoá cắt mạch bằng KMnO_4 cũng như phản ứng ozon phân được dùng để xác định vị trí của liên kết ba trong mạch cacbon. Ví dụ, khi oxi hoá một hợp chất thiên nhiên có công thức phân tử là $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ người ta thu được axit lauric và axit adipic. Suy ra hợp chất đó là axit octadeca-6-inoic:

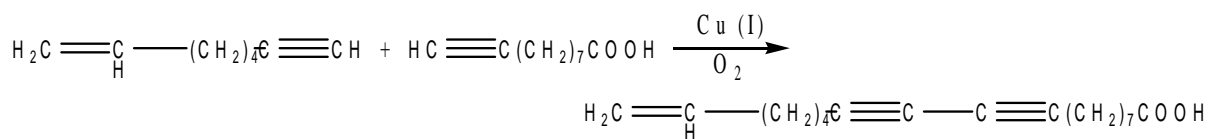


b) Oxi hoá tăng mạch

Năm 1870, Glazer phát hiện thấy rằng huyền phù của ankinua Cu(I) trong rượu bị oxi hoá bởi oxi không khí tạo thành diin liên hợp:

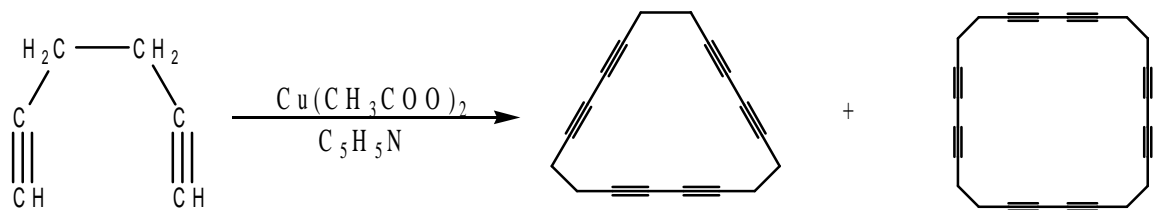


Oxi hoá tăng mạch ankin là một phương pháp rất có giá trị trong tổng hợp các chất thiên nhiên loại diin và diin liên hợp.



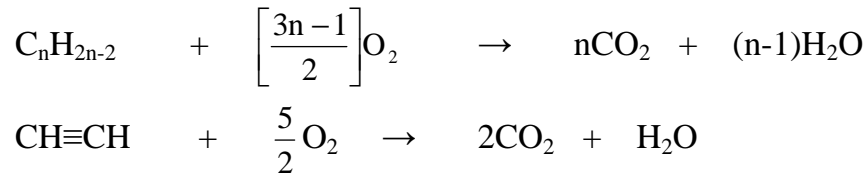
Năm 1959 Eglinton cải tiến bằng cách dùng xúc tác là đồng (II) axetat trong piridin ở $60-70^\circ\text{C}$.

Nhờ có xúc tác loại này mà vào những năm sau đó người ta đã tổng hợp được các xiclopoliin vòng lớn. Ví dụ:



c) Phản ứng cháy

Ankin cháy hoàn toàn tạo thành CO₂ và H₂O toả nhiệt mạnh ($\Delta H < 0$).



Thiêu nhiệt của axetylen nhỏ hơn của etylen và etan nhưng nhiệt độ ngọn lửa đạt được cao hơn vì thế người ta dùng nó trong ngọn lửa đèn xì axetylen-oxi để hàn và cắt kim loại.

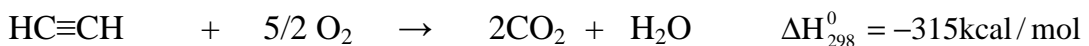
2.3.5. Giới thiệu axetylen

Chất tiêu biểu quan trọng nhất của dãy đồng đẳng ankin là axetylen.

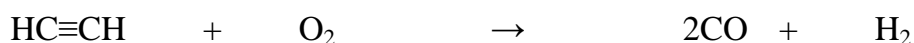
Axetylen hay etin là một chất khí không màu, nguyên chất, không mùi, nhẹ hơn không khí và ít tan trong nước, ở điều kiện thường một thể tích nước hoà tan được một thể tích khí axetylen, khi áp suất tăng lên tính tan cũng tăng lên. Axetylen tan nhiều hơn trong các dung môi hữu cơ như rượu, ete, đặc biệt tan rất nhiều trong axeton: dưới áp suất thường một lít axeton hoà tan được 25 lít khí axetylen. Muốn chuyên chở axetylen được nhiều và tránh nổ nguy hiểm người ta cho axetylen hoà tan trong axeton dưới áp suất cao 12-15 at. Dưới áp suất này, một lít axeton hoà tan được tới 300 lít khí axetylen. Bình thép chứa dung dịch axetylen trong axeton không nguy hiểm so với axetylen lỏng, nhất là khi dùng thêm các khối xốp vô cơ chất đầy trong bình.

Axetylen là một hợp chất không bền về mặt nhiệt động. Nó có thể bị phân huỷ tạo ra cacbon và hydro kèm theo hiện tượng nổ. Phản ứng nổ có thể khơi mào bằng nhiệt, bằng thuỷ ngân funmiat hoặc tự nổ dưới áp suất cao. Phản ứng nổ toả nhiệt, $\Delta H_{298}^0 = -54,9 \text{ kcal/mol}$, nhiệt độ của khí lúc đó có thể lên tới hàng nghìn độ.

Axetylen cháy trong không khí cho ngọn lửa có nhiều muội đen. Đó là vì phản ứng cháy không hoàn toàn, thiếu oxi. Có thể dùng phản ứng đốt cháy không hoàn toàn axetylen cũng như nhiều hidrocacbon khác để lấy muội đen (cacbon) dùng trong việc chế hoá cao su. Hỗn hợp axetylen và không khí với tỷ lệ oxi đủ theo phương trình đốt cháy hoàn toàn là một hỗn hợp nổ rất mạnh. Phản ứng đốt cháy hoàn toàn toả rất nhiều nhiệt:



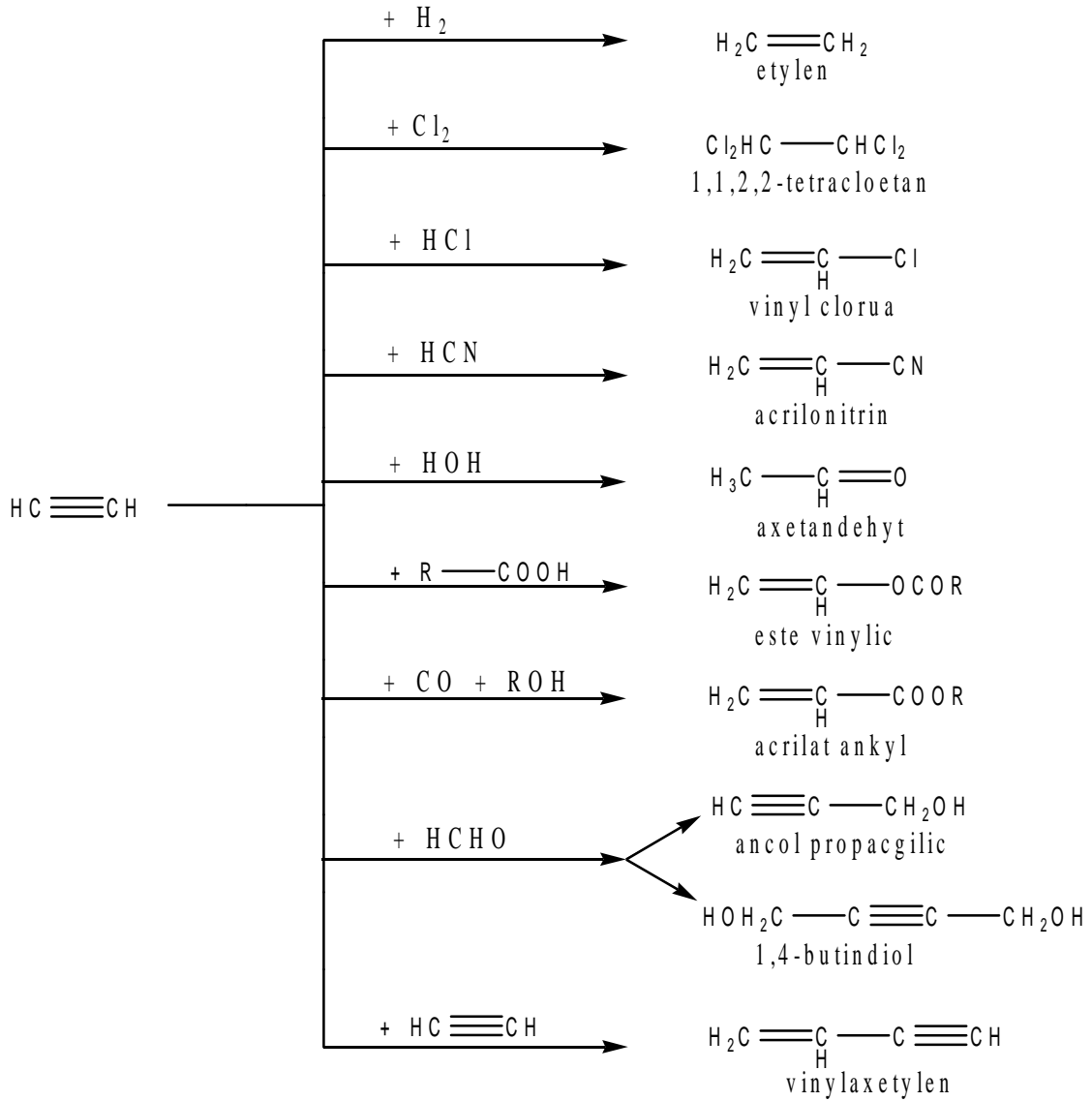
Chính nhờ lượng nhiệt rất lớn này mà axetylen được dùng một cách rộng rãi để hàn và cắt kim loại. Ngọn lửa đèn xì axetylen – oxi có nhiệt độ vào khoảng 3500-4000⁰C. Ở nhiệt độ này hầu hết các kim loại đều chảy lỏng. Nhiệt độ cao đó không phải chỉ là nhiệt đốt cháy của axetylen (nhiệt đốt cháy của axetylen cao hơn của metan 45% trong cùng những thể tích khí bằng nhau và hơi nhỏ hơn nhiệt đốt cháy của butan) mà còn do tốc độ phản ứng rất lớn. Phản ứng đốt cháy axetylen tiến hành theo hai giai đoạn mà giai đoạn đầu tiên hành theo phương trình phản ứng sau:



Chính giai đoạn đầu này xảy ra trong khu vực ngọn đèn xì có nhiệt độ cực đại. Giai đoạn sau là giai đoạn đốt cháy cacbon oxii và hydro.

Ngoài ứng dụng trên, axetylen được sử dụng với qui mô lớn làm nguyên liệu tổng hợp sản xuất ra nhiều sản phẩm hữu cơ quan trọng trong công nghiệp hoá học.

Có thể tóm tắt các hướng chính tổng hợp hữu cơ từ axetylen:



CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu 1. Nhóm chức của anken, ankin, ankadien là nhóm nguyên tử nào? Trình bày cấu trúc và đặc tính của chúng (cấu trúc electron, cấu trúc không gian, năng lượng, độ dài và góc liên kết, độ bền nhiệt động)?

Câu 2. So sánh tính chất hóa học của anken, ankin và ankadien?

Câu 3. Hãy đưa ra bằng chứng thực nghiệm để chứng tỏ rằng lực axit của axetylen, etilen, etan và amoniac được sắp xếp như sau: $\text{CH} \equiv \text{CH} > \text{NH}_3 > \text{CH}_2 = \text{CH}_2 > \text{CH}_3 - \text{CH}_3$. Giải thích?

Câu 4. Hãy lập sơ đồ nói lên mối quan hệ giữa ankan, anken, ankin và ankadien?

Câu 5. Hãy nêu phương pháp thực nghiệm để phân biệt ankan, anken, ankin và ankadien (phương pháp hoá học và phương pháp vật lý)?

Câu 6. Hãy dùng 3 sơ đồ phản ứng với axetylen, etilen và metan lần lượt là ô trung tâm để giải thích thế nào là nền công nghiệp hoá chất hữu cơ dựa trên axetylen, dựa trên etilen và dựa trên metan?

Câu 7. Tecpen là gì? Phân loại tecpen?

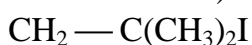
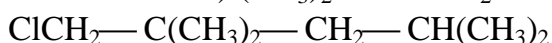
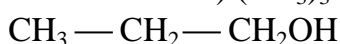
Hãy phát biểu quy tắt isopren và minh hoạ bằng các trường hợp sau: α -pinen, camphen, cedren, xantonin và vitamin A?

Câu 8. Hãy trình bày sơ đồ sinh tổng hợp tecpenoit và cho biết giai đoạn nào giống với phản ứng trong phòng thí nghiệm, giai đoạn nào khác?

Câu 9. Khi dẫn hơi rượu n-propylic qua Al_2O_3 ở nhiệt độ 300°C đã thu được anken. Cho anken đó tác dụng với dung dịch brom có chứa kali clorua và natri nitrat.

Cho biết những sản phẩm nào được hình thành? Viết các phương trình phản ứng xảy ra và giải thích?

Câu 10. Xuất phát từ các chất đầu là etilen, propilen, izobutilen và các chất vô cơ thích hợp hãy viết các phương trình phản ứng tổng hợp ra những hợp chất sau:



Câu 11. a) Cho biết tại sao các ankadien liên hợp có khả năng tham gia phản ứng cộng 1,2 và 1,4.

b) Viết phương trình phản ứng cộng giữa 1,3-butadien với từng tác nhân sau (theo tỷ lệ 1:1 về phân tử gam): Br_2 , HCl , Icl , $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$

c) Khi oxy hóa (trong điều kiện thích hợp) sản phẩm cộng hai nguyên tử brom vào 1,3-butadien đã thu được axit bromaxetic ($\text{BrCH}_2 - \text{COOH}$). Hãy cho biết hướng của phản ứng cộng đã xảy ra?

Câu 12. Một ankadien có công thức phân tử C_6H_{10} , sau khi ozon hóa rồi thủy phân ozonit tạo thành đã thu được một trong các sản phẩm là andehyt succinic ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$). Hãy suy ra cấu tạo của ankadien ban đầu.

Câu 13. Hai hidrocarbon đều làm mất màu dung dịch nước brom và đều có khả năng tác dụng với ozon. Khi thủy phân ozonit của chúng thấy từ một phân tử gam ozonit

của A cho một phân tử gam $\text{CH}_3\text{-CO-CH=O}$ và hai phân tử gam $\text{CH}_2=\text{O}$; từ một phân tử gam của B cho một phân tử gam O=CH-CH=O và hai phân tử gam $\text{CH}_2=\text{O}$.

Xác định cấu tạo của A và B. Viết các phân tử phản ứng hóa học xảy ra.

Câu 14. Hai hidrocarbon A và B có cùng công thức C_6H_{10} , cùng làm mất màu nước brom. Hidrocarbon A cho kết tủa với dung dịch amoniac của bạc nitrat và khi bị oxy hóa trong điều kiện thích hợp cho dioxit cacbon và axit trimetylaxetat $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$. Hidrocarbon B không phản ứng với dung dịch amoniac của bạc nitrat, khi bị oxy hóa cho axit axetic và axit izobutiric.

Xác định công thức cấu tạo của A và B gọi tên chúng.

Câu 15. Một hidrocarbon có công thức C_5H_8 có khả năng cộng 4 nguyên tử clo, phản ứng với dung dịch amoniac của bạc nitrat. Khi hidrat hóa có mặt muối thủy ngân (II) cho metylizopropyl xeton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$. Cho biết cấu tạo của hidrocarbon, gọi tên và viết các phương trình phản ứng đã xảy ra.

CHƯƠNG 3. HIDROCARBON THƠM

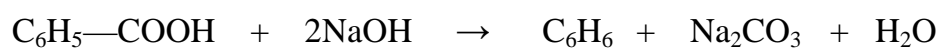
Sự khác nhau về cấu tạo và khả năng phản ứng của hidrocarbon no và không no đã rõ ràng. Những hidrocarbon với liên kết đơn không có khả năng phản ứng với đại bộ phận tác nhân ngoại trừ phản ứng thế hydro bằng halogen trong điều kiện nghiêm ngặt. Trong khi đó các anken và ankin phản ứng với axit, với chất oxi hoá, kết hợp với halogen và các tác nhân khác. Hidrocarbon thơm (loại hidrocarbon thứ ba) không thể xếp vào loại hợp chất chứa liên kết đôi và ba. Tên gọi thơm xuất phát từ chỗ những hợp chất đầu tiên tìm được thuộc loại này có mùi thơm khác nhau. Tên thơm vẫn được giữ cho đến ngày nay mặc dầu hoá học của hidrocarbon thơm bao gồm cả những hợp chất không có mùi thơm.

Aren hay hidrocarbon thơm là loại hidrocarbon được đặc trưng trong phân tử bởi sự có mặt của một hoặc nhiều nhân benzen.

Benzen, công thức phân tử C_6H_6 là hidrocarbon thơm đơn giản nhất đồng thời cũng là chất tiêu biểu có ý nghĩa lý thuyết và thực tiễn quan trọng nhất trong các hợp chất thơm.

3.1. Benzen và đồng đẳng

Benzen được Faraday tìm ra lần đầu tiên năm 1825 trong thành phần khí thấp. Năm 1834, Mitschlich điều chế được benzen khi decacboxyl hoá axit benzoic thu được từ nhựa cây *Styrax benzoin* bằng cách cất khan axit benzoic với vôi tôi xút:



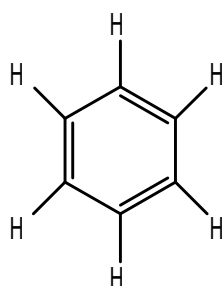
Năm 1845, Hopman lại tìm ra benzen trong nhựa than đá, từ đó benzen trở thành nguồn nguyên liệu phong phú của công nghiệp hoá học.

Benzen là chất lỏng, không màu, sôi ở $80^\circ C$, là nguyên liệu quan trọng của công nghệ hoá học. Công thức cấu tạo mà ta vẫn dùng ngày nay đã được Kekule đề nghị từ năm 1865. Mãi đến khoảng năm 1931 (sau sự xuất hiện của lý thuyết về orbital phân tử) người ta mới hiểu tương đối đầy đủ về bản chất liên kết, về cấu trúc của benzen.

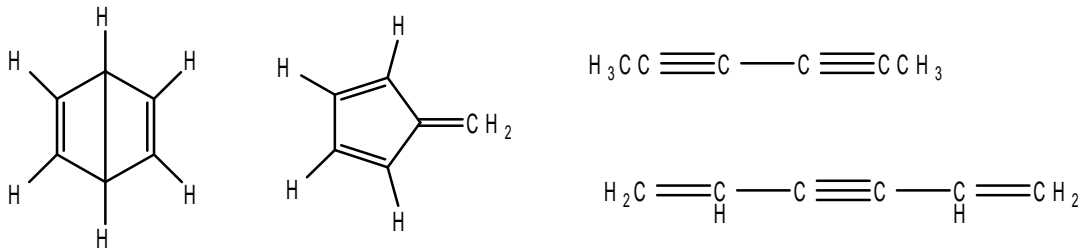
3.1.1. Cấu tạo của vòng benzen

1) Công thức phân tử, đồng phân, cấu trúc phân tử theo Kekule

Công thức phân tử của benzen được xác định là C_6H_6 dựa vào việc xác định phân tử khối và phân tích nguyên tố. Năm 1858, Kekule đã cho rằng các nguyên tử cacbon có thể kết hợp với nhau để tạo thành mạch. Sau đó vài năm (1865), ông bổ sung thêm là mạch cacbon cũng có thể đóng thành vòng. Ông đưa ra cấu trúc của benzen như sau:

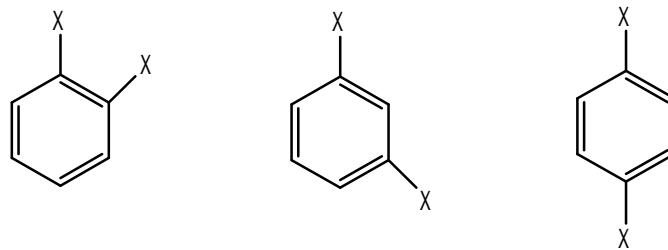


Song công thức phân tử C_6H_6 cũng còn có thể ứng với những cấu trúc khác:

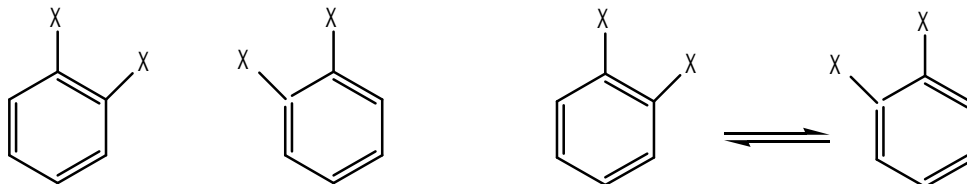


Trong số những cấu trúc trên thì cấu trúc của Kekule là tương đối hợp lý, nhưng để thuyết phục hơn cần phải xem xét về số đồng phân.

Đối với benzen thế một lần thì chỉ có một sản phẩm duy nhất nhưng nếu thế hai lần thì cho ba đồng phân. Như vậy, chỉ có công thức của Kekule là phù hợp:



Tuy nhiên khi nghiên cứu chi tiết cấu trúc của Kekule thì thấy có khả năng có hai đồng phân thế 1,2. Để giải quyết vấn đề này, Kekule cho rằng phân tử benzen luôn luôn chuyển hoá và ở trong một trạng thái cân bằng không thể phân chia.



2) Sự ổn định của vòng benzen

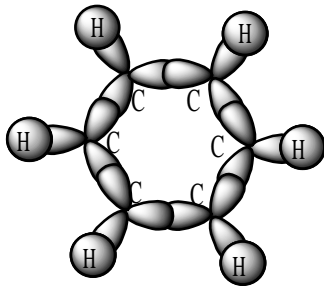
Còn lại một số vấn đề mà cấu trúc của Kekule không giải quyết được. Chẳng hạn, cấu trúc này thể hiện sự không no rất lớn, nghĩa là nó phải dễ dàng tham gia phản ứng cộng và khó tham gia phản ứng thế như anken. Nhưng ngược lại, benzen tương đối trơ với các tác nhân oxi hoá, thực hiện phản ứng thế dễ dàng nhưng rất khó tham gia phản ứng cộng. Ngoài ra, người ta còn xác định vòng benzen bền vững hơn nhiều so với những gì dự đoán từ xiclohexatrien. Nhiệt hydro hoá của xiclohexen là 118 kJ/mol, của xiclohexadien-1,3 là 231 kJ/mol, nghĩa là lớn hơn hai lần. Vậy, đối với xiclohexatrien phải là 358 kJ/mol, song hydro hoá benzen chỉ toả ra 208 kJ/mol, ít hơn 150 kJ/mol theo dự đoán. Điều đó có nghĩa là benzen bền hơn xiclohexatrien 150 kJ/mol.

3) Độ dài liên kết trong benzen

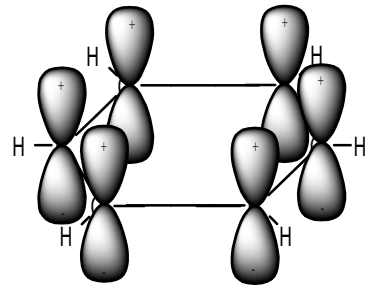
Độ dài liên kết C—C trong benzen giống nhau và có trị số trung gian giữa liên kết đơn và đôi. Trong nhiều hợp chất khác nhau, độ dài của liên kết đôi C=C bằng 134 pm. Liên kết đơn C—C có độ dài 154 pm trong etan, 150 pm trong propilen và 148 pm trong butadien-1,3. Nếu theo cấu trúc Kekule thì benzen phải có ba liên kết ngắn (134 pm) và ba liên kết dài (148 pm) nhưng các số liệu phân tích cho thấy rằng tất cả sáu liên kết trong benzen đều bằng nhau (139 pm), nghĩa là trung gian giữa liên kết đơn và đôi.

4) Cấu tạo vòng benzen theo thuyết orbital phân tử

Theo quan niệm hiện đại, phân tử benzen là một hệ vòng kín liên hợp sáu cạnh đều, tất cả các nguyên tử cacbon và hydro đều nằm trên cùng một mặt phẳng. Các nguyên tử cacbon đều ở trạng thái lai hoá sp^2 . Mỗi nguyên tử cacbon liên kết với hai nguyên tử cacbon bên cạnh và với nguyên tử hydro nhờ sự xen phủ các orbital lai tạo của chúng với nhau và với orbital s của hydro tạo thành các liên kết σ trong phân tử benzen.



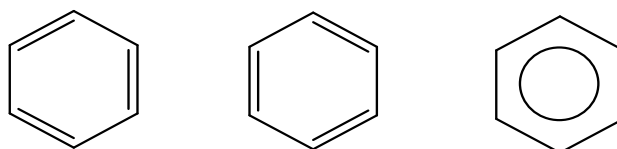
Sự tạo thành liên kết σ trong phân tử benzen



Các orbital 2p trong phân tử benzen

Như vậy, ở mỗi nguyên tử cacbon trong vòng benzen còn một orbital 2p, có trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử benzen. Sáu orbital 2p có thể tổ hợp thành sáu orbital phân tử π (từ Ψ_1 đến Ψ_6). Ở trạng thái cơ bản sáu electron π chiếm các orbital có năng lượng thấp nhất, đó là các orbital liên kết (ψ_1 - ψ_3). Ba orbital còn lại có năng lượng cao là những orbital phản liên kết, đó là những orbital trống, chúng chỉ có mặt electron khi phân tử ở trạng thái kích thích (ψ_4 - ψ_6). Trong các orbital đó, orbital liên kết có năng lượng thấp nhất là bền vững nhất đó là orbital ψ_1 , nó có mật độ electron π giữa tất cả các liên kết C—C và bao trùm tất cả các nguyên tử cacbon của phân tử benzen. Khái niệm hiện đại về sự liên hợp các electron π trong phân tử benzen tương ứng với orbital liên kết ψ_1 đó. Hai orbital liên kết ψ_2 và ψ_3 , có năng lượng cao hơn, cũng tham gia vào hệ liên hợp π tổng cộng của phân tử.

Để biểu thị cấu tạo benzen theo quan niệm hiện đại, hiện nay người ta sử dụng rộng rãi các công thức sau:

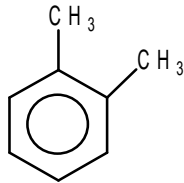


3.1.2. Đồng phân và danh pháp

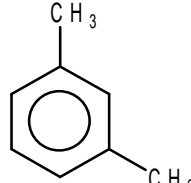
1) Đồng phân

Đồng đẳng đầu tiên của benzen là metylbenzen hoặc là toluen $C_6H_5-CH_3$. Vì tất cả các nguyên tử hydro trong benzen đều tương đương nhau nên toluen cũng như tất cả các dẫn xuất thế một lần đều không có đồng phân.

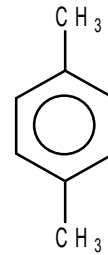
Khi nhân benzen có hai nhóm metyl như đã nói ở phần cấu tạo benzen sẽ tạo ra ba đồng phân 1,2; 1,3; 1,4-dimetylbenzen và cũng còn gọi là đồng phân ortho, meta và paraxilen.



1,2-dimetyl benzen
(ortho-xilen)



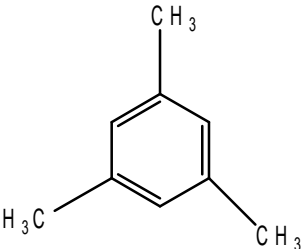
1,3-dimetyl benzen
(meta-xilen)



1,4-dimetyl benzen
(para-xilen)

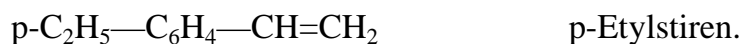
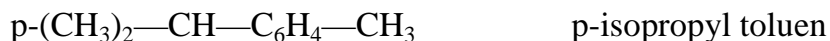
2) Danh pháp

a) Tên benzen là tên riêng được IUPAC lưu dùng và là hydroa nên để gọi tên các đồng đẳng và dẫn xuất khác theo danh pháp thay thế. Nhiều ankyl và ankenylbenzen có tên riêng:

Hợp chất	Tên thay thế	Tên thường
$C_6H_5-CH_3$	Metylbenzen Etylbenzen	Toluen*
$C_6H_5-C_2H_5$		
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	Isopropylbenzen	Cumen**
$o-C_6H_4(CH_3)_2$ (ba đồng phân o-, m-, p-)	o-dimetylbenzen 1,2-dimetylbenzen	o-Xylen**
$P-CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)_2$ (ba đồng phân o-, m-, p-)	4-isopropyl-1-metyl benzen hay 4-isopropyl toluen	p-Ximen**
	1,3,5-Trimetyl benzen	Mesitilen**
$C_6H_5-CH=CH_2$	Etenylbenzen hay Vinylbenzen	Siren*
$C_6H_5-C\equiv CH$	Etinylbenzen	

* Tên được dùng khi không có nhóm thế hoặc có nhóm thế ở trong vòng dưới dạng tiền tố.

Ví dụ:



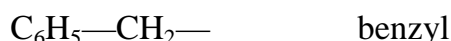
** Các tên chỉ được dùng khi không có nhóm thế

b) Các tên gốc.

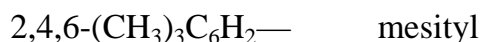
- Các tên được dùng khi có hoặc không có nhóm thế:



-Các tên được dùng khi không hoặc chỉ có nhóm thế ở trong vòng:



-Các tên được dùng khi không có nhóm thế:



3.1.3. Quy tắc (4n+2) của Huycken

Ngoài những hợp chất có chứa vòng benzen còn có rất nhiều hợp chất khác cũng được gọi là hợp chất thơm mặc dầu bề ngoài chúng không giống benzen. Vậy, đặc tính chung cho tất cả các hợp chất thơm là gì?

Nếu nhìn nhận dưới góc độ thực nghiệm, các hợp chất thơm là phải là những hợp chất mà phân tử của nó phải có tính không no lớn nhưng lại không tham gia các phản ứng cộng hợp đặc trưng cho các hợp chất không no. Trái lại, chúng dễ dàng tham gia các phản ứng thế giống benzen, có độ bền cacbon so với hidrocarbon tương ứng và có cấu tạo phẳng, có mạch vòng.

Nếu nhìn nhận dưới góc độ lý thuyết, một hợp chất thơm có các đặc điểm sau:

- Là hợp chất vòng chứa một số liên kết π liên hợp.

- Mỗi nguyên tử cacbon của vòng phải có orbital p không lai hoá (mỗi nguyên tử cacbon của vòng ở trạng thái lai hoá sp^2 hay sp).

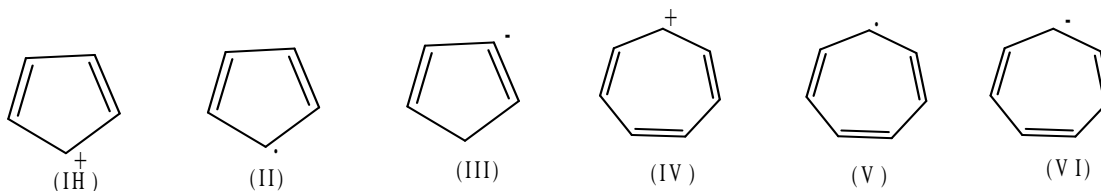
- Các orbital p đó song song với nhau, xen phủ nhau tạo thành vòng chung. Để đạt được điều đó, cấu trúc của vòng phải phẳng (hoặc gần phẳng).

- Sự giải toả (hay không khu trú) của các electron π trong vòng phải dẫn tới việc làm giảm năng lượng electron của hệ, thường gọi là năng lượng thơm (benzen là 150 kJ/mol).

Nghiên cứu hoá học lượng tử các hợp chất vòng, E.Hucken nhận thấy các hệ thống vòng annulen và vòng tương tự có độ bền đặc biệt khi chúng có $4n + 2$ electron π trong vòng với n là các số tự nhiên. Năm 1931, ông công bố quy tắc mà sau này gọi là quy tắc Hucken: “*Nếu số electron π ở trong hệ thống vòng là $4n+2$, với n là các số tự nhiên thì hệ thống đó là thơm. Hệ thống vòng có $4n$ electron π là phản thơm.*”

Quy tắc Hucken là một căn cứ quan trọng để xét các hợp chất thơm và phản thơm, trong đó cần hiểu rằng các hệ thống vòng phải xem xét có phải là vòng xem phủ các orbital p khép kín và có cấu dạng phẳng.

Dựa vào quy tắc Huycken, ta xét một số hợp chất sau đây:



Trong các hợp chất trên đây, ta nhận thấy:

(I)-Xyclopentadienyl-cation có 4 điện tử π nên không thơm.

(II)-Xyclopentadienyl-radical có 5 điện tử π nên không thơm.

(III)-Xyclopentadienyl-anion có 5 điện tử π nên không thơm.

Tương tự như vậy, trong các cấu tạo (IV, (V), và (VI) có cation (IV) có 6 điện tử π nên là hợp chất thơm.

3.1.4. Phương pháp điều chế

1) Chưng cất than đá trong công nghiệp

Khi đem chưng than đá (loại than béo) ở nhiệt độ $900 \div 1100^\circ\text{C}$ để luyện tthan cốc dùng trong công nghiệp luyện kim hoặc ở nhiệt độ $1000 \div 1300^\circ\text{C}$ để lấy khí đốt, ta thu được ba phần: phần khí, phần lỏng và phần rắn còn lại là than cốc.

Phần khí vẫn thường gọi là khí than đá hay khí lò than cốc. Khí than đá là một nguồn nguyên liệu rất tốt dùng trong công nghiệp, dùng để đun và thắp sáng và dùng chạy máy. Nhưng trước khi đem dùng, khí than đá cần được xử lý để loại bỏ những khí độc, thối như hydro sunfua H_2S , axit xianhidric HCN, amoniắc NH_3 , cacbon đisunfua CS_2 và khí CO_2 . Trong khí than đá còn có cả benzen, có thể thu được bằng cách cho khí than đá qua tháp hấp thụ có tưới dầu nặng từ trên xuống. Trong tháp hấp thụ thu được khoảng 2% benzen thô. Một tấn than đá cho khoảng 300m^3 khíthan đá. Trong khí than đá chứa khoảng 30÷50% khí metan (theo thể tích) và 30÷50% khí hydro.

Phần lỏng thu được khi chưng than đá gồm hai lớp:

- Lớp nước có tính kiềm là dung dịch amoniắc, thường được tách ra và dùng trong công nghiệp phân bón amoni sunfat và một số chất khác.

- Lớp nhựa là một thứ dầu nâu sẫm hay gần đen (khoảng 5% lượng than đá đem chưng cất). Dem chưng cất phân đoạn dầu này được những phần sau:

+ Từ $80 \div 170^{\circ}\text{C}$: phần này là dầu naphta tho hay dầu nhẹ. Tỷ khối $d = 0,9$, nhẹ hơn nước. Trong phần này có chứa các hidrocarbon thơm như benzen, toluen, xilen, etylbenzen v.v..., các chất phenol, crezol..., các amin thơm như anilin, toluidin, các chất dị vòng như thiophen, piridin và các dẫn xuất của nó..

+ Từ $170 \div 240^{\circ}\text{C}$: phần này là dầu cacbolic hay dầu trung bình, tỷ khối d xấp xỉ bằng 1. Phần này gồm các chất như phenol, crezol và những hidrocarbon thơm vòng ngưng tụ như naphtalen và dẫn xuất của nó.

+ Từ $240 \div 270^{\circ}\text{C}$: phần này là dầu creozot hay dầu nặng. Tỷ khối d vào khoảng 1,04. Phần này gồm các crezol, xilenol, diphenil, các bazơ quinolin v.v... Dầu creozot thường dùng để tẩm gỗ chống mối mọt.

+ Từ $270 \div 400^{\circ}\text{C}$: phần này là dầu antraxen hay dầu lục gồm những hidrocarbon thơm nhiều vòng ngưng tụ như antraxen, phenantren, axenaphten. Ngoài ra còn có các cacbazol, acridin và nhiều hợp chất khác.

Cuối cùng, còn lại chất bã gọi là hắc ín thường luyện để làm vật liệu rải đường, làm điện cực trong các lò điện v.v...

Muốn tách những hidrocarbon thơm trong phần dầu nhẹ, trước hết cần loại bỏ những chất có tính bazơ như piridin, anilin v.v... bằng cách rửa với axit sunfuric, sau đó loại bỏ phenol bằng cách rửa với dung dịch kiềm. Dem cất phân đoạn dầu nhẹ còn lại sẽ thu được benzen (có t° sôi: 110°C), hỗn hợp các xilen và etylbenzen (có t° sôi: $135 \div 145^{\circ}\text{C}$). Phần còn lại của dầu nhẹ là dung môi naphta dùng pha sơn màu khô. Có thể loại bỏ thiophen ra khỏi benzen bằng cách xử lý với axit sunfuric đặc, thiophen bị sunfo hoá trước tách ra; cũng có thể dùng AlCl_3 khan để phá huỷ thiophen.

Trung bình từ 1000kg nhựa than đá, thu được:

Benzen	16 kg
Toluen	2,5 kg
Các xilen	0,3 kg
Phenol, các crezol	20 kg
Naphtalen	$20 \div 60$ kg
Antraxen	$5 \div 20$ kg
Hắc ín	$300 \div 600$ kg.

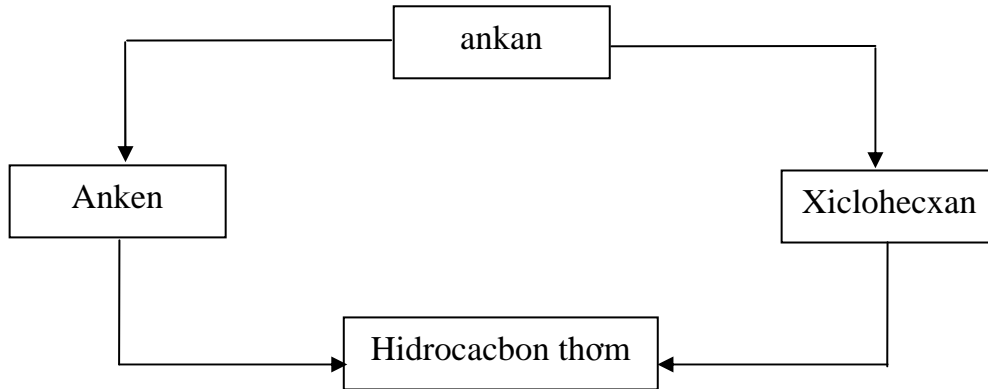
2) Đi từ các hidrocarbon mạch hở. (thơm hoá ankan và anken)

Hidrocarbon thơm có thể được điều chế từ các ankan bằng cách cho ankan đi qua xúc tác dehidro hoá khép vòng. Năm 1936 1937, nhiều nhà bác học Liên Xô chứng minh rằng, ở nhiệt độ $300 \div 310^{\circ}\text{C}$, trên xúc tác cacbon – platin (Kazánki, plate) hoặc ở $450 \div 470^{\circ}\text{C}$ trên xúc tác crom oxit (Mondapski, Kamusa) hoặc ở $500 \div 550^{\circ}\text{C}$ trên xúc tác crom – photpho (Caczep, Severianop), các hidrocarbon no và etylenic có thể biến thành hidrocarbon thơm.

Người ta có thể chứng minh thêm, đối với phản ứng thơm hoá ankan và anken, có thể dùng nhiều loại xúc tác khác như các oxit của vândi, molipden, thori, urani, xeri

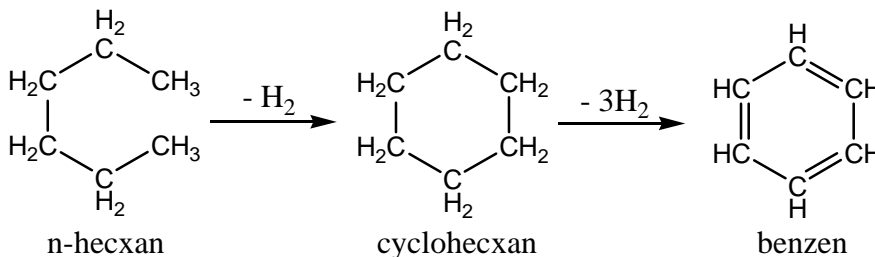
v.v... và một số lớn các xúc tác hỗn tạp khác. Trong thành phần các xúc tác hỗn tạp này, có thể thấy hầu hết các nguyên tố của bảng tuần hoàn Mendelêep có thể tham gia với các tỷ lệ khác nhau.

Về mặt cơ chế của quá trình thơm hoá, có thể tóm tắt trên sơ đồ chung như sau:



Nhiều công trình nghiên cứu chứng minh rằng, cơ chế của quá trình thơm hoá ankan phụ thuộc bản chất của chất xúc tác.

Trên xúc tác platin, phản ứng tiến hành qua giai đoạn tạo thành sản phẩm trung gian là các hidrocarbon loại xiclohexan. Ví dụ:



Giai đoạn sau diễn ra nhanh hơn giai đoạn trước rất nhiều (100 lần) do đó không thể tách xiclohexan trung gian ra.

Trong quá trình thơm hoá ankan trên xúc tác platin, không có sự tạo thành anken và khi thêm anken vào, quá trình thơm hoá sẽ ngừng lại. Vì vậy, sự thơm hoá ankan trên xúc tác platin chỉ thực hiện theo phía bên phải của sơ đồ trên.

Trái lại, trên xúc tác là các oxit kim loại, thường luôn luôn có sự tạo thành các anken trung gian, sau đó các anken này lại tiếp tục chuyển hoá thành các hidrocarbon thơm (phía bên trái sơ đồ trên). Một phần ankan trên xúc tác oxit kim loại có thể chuyển hoá trực tiếp thành hidrocarbon thơm (phía giữa sơ đồ).

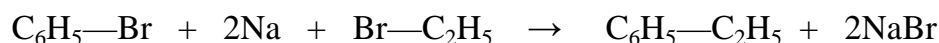
3) Tách hidrocarbon thơm từ dầu mỏ

Dầu mỏ chứa một lượng lớn hidrocarbon thơm, chủ yếu trong các đoạn sôi trung bình và đoạn sôi cao (khoảng 30%). Việc tách hidrocarbon thơm bằng chưng cất không thực hiện được vì hỗn hợp quá phức tạp. Tuy nhiên, cũng có thể tách được hidrocarbon thơm bằng cách dùng SO₂ lỏng để chiết ra (phương pháp Edelian). Ở nhiệt độ thấp (-60⁰C), SO₂ lỏng chỉ hoà tan hidrocarbon thơm và không hoà lẫn với các loại chất khác.

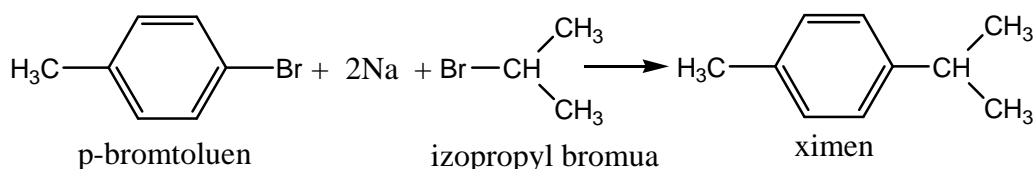
Benzen và toluen cũng có thể tách được trong xăng bằng cách cất đẳng phí với axeton, với metyletylxeton hoặc bằng cách lọc qua silicagen có tính chất hấp phụ chọn lọc các hidrocarbon thơm.

4) Tổng hợp Vuyêc – Fictic

Khi cho hỗn hợp ankyl halogenua và dẫn xuất halogen thơm tác dụng với natri kim loại, ta sẽ thu được đồng đẳng của benzen (Fictic, 1863). Phản ứng diễn ra tương tự phản ứng Vuyêc trong tổng hợp hidrocarbon no. Ví dụ, khi cho brombenzen và etylbromua tác dụng với natri kim loại, sẽ thu được etylbenzen:



Phương pháp Vuyêc-Fictic được sử dụng để tổng hợp p-metylizoproylbenzen, tức là ximen, một hidrocarbon thơm có mặt trong một số loại tinh dầu. Người ta cho p-bromtoluen và izoproyl bromua tác dụng với natri kim loại:

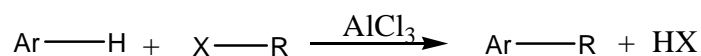


Sơ đồ chung của phản ứng tổng hợp Vuyêc-Fictic như sau:

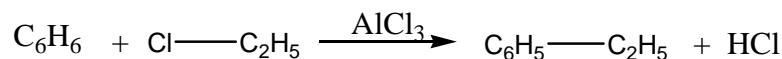


5) Tổng hợp Friden – Crap (1877)

Tương tác của hidrocarbon thơm với dẫn xuất halogen mạch thẳng có xúc tác là nhôm tricloclorua khan sẽ xảy ra phản ứng thế vào nhân benzen cho đồng đẳng của benzen và giải phóng hidro clorua. Trong phản ứng này, AlCl_3 chỉ cần một lượng nhỏ ($1/20 \div 1/5$ mol). Sơ đồ phản ứng như sau:



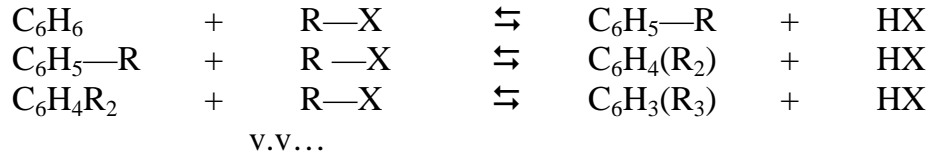
Ví dụ, tác dụng của benzen với etyl clorua, xúc tác AlCl_3 sẽ cho sản phẩm là etylbenzen:



Sản phẩm phản ứng lại có khả năng tác dụng với dẫn xuất halogen tạo ra các đồng đẳng cao hơn. Trong ví dụ của benzen với etylclorua, ngoài etylbenzen, sẽ tạo ra cả dietylbenzen, trietylbenzen v.v... Nếu dư etyl clorua thì có thể tạo thành sản phẩm thế sáu lần là hecxaetylbenzen. Muốn có sản phẩm thế là dẫn xuất một lần thì phải dùng thật dư lượng benzen.

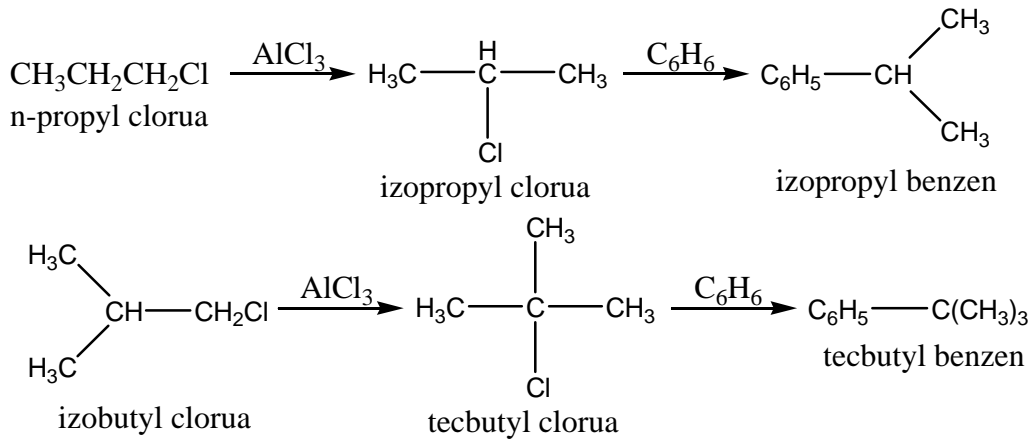
Phản ứng Friden-Crap có tính chất thuận nghịch. Tác dụng của etylbenzen với hidro clorua có mặt xúc tác AlCl_3 , có thể tái tạo ra benzen và etylclorua.

Như vậy, phản ứng Friden-Crap thực chất là một hệ thống các phản ứng thuận nghịch nối tiếp nhau:

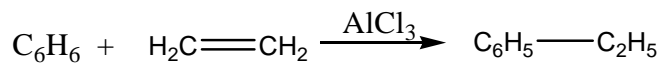


Trong phản ứng Friden-Crap, đối với hidrocacbon thơm ngoài benzen ra, có thể dùng tất cả các đồng đẳng khác có một nhân hoặc nhiều nhân, các hidrocacbon thơm có nhiều nhân ngưng tụ cũng như nhiều hợp chất thơm khác.

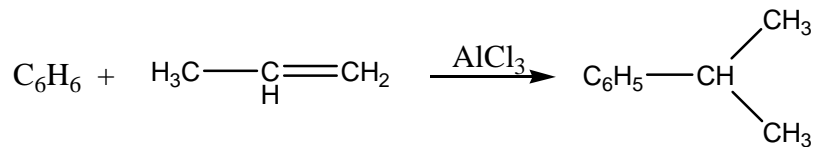
Đối với tác nhân dẫn xuất halogen có từ ba cacbon trở lên trong đó halogen đính vào cacbon bậc nhất, khi tham gia phản ứng Friden-Crap sẽ xảy ra phản ứng đồng phân hoá tạo ra dẫn xuất halogen bậc cao hơn nhờ xúc tác AlCl_3 . Ví dụ, tác dụng của n-propylbenzen mà là izopropylbenzen; từ izobutyl clorua và benzen sẽ thu được tecbutylbenzen:



Trong phản ứng Friden-Crap, ngoài dẫn xuất halogen, có thể dùng các anken làm tác nhân phản ứng. Ví dụ, từ benzen và etylen sẽ thu được etylbenzen:



Nếu anken là đồng đẳng của etylen, anken sẽ kết hợp với nhân thơm ở nguyên tử cacbon mang nối đôi có bậc cao hơn. Ví dụ:



Thực chất quá trình phản ứng diễn ra như sau: trong giai đoạn đầu có phản ứng cộng hidro clorua (có dưới dạng vết do AlCl_3 bị thủy phân một phần) vào liên kết đôi của anken tạo ra dẫn xuất halogen; sau đó phản ứng Friden-Crap tiến hành bình thường giữa hidrocacbon thơm và dẫn xuất halogen như đã mô tả ở trên.

Ngoài ankyl halogenua và anken, có thể dùng các ancol và một số dẫn xuất của chúng làm tác nhân ankyl hoá nhân thơm. Trong trường hợp này, các ancol bậc ba có khả năng phản ứng lớn nhất rồi đến ancol bậc hai, kém nhất là ancol bậc nhất.

Về chất xúc tác, ngoài nhôm trichlorua có thể dùng các halogenua kim loại sau đây (sắp xếp theo trật tự giảm dần hoạt tính):



Khi ankyl hoá bằng ancol cần dùng chất xúc tác khác như HF khan, BF_3 , H_2SO_4 , P_2O_5 , H_3PO_4 .

3.1.5. Tính chất vật lý

Đa số aren loại benzen là những chất lỏng, một số là những chất rắn ở nhiệt độ thường, không màu, chúng có mùi thơm dễ chịu đặc trưng nhưng lại gây độc cho cơ thể. Chúng dễ bay hơi nên dễ bắt lửa, cháy với ngọn lửa sáng, khói đen do có nhiều muội than. Những aren đồng phân có nhiều nhánh (đồng phân vị trí) có điểm sôi gần nhau, do đó thường không thể tách chúng ra khỏi nhau bằng chưng cất phân đoạn. Tuy nhiên, điểm nóng chảy của chúng lại tương đối khác xa nhau, trong các đồng phân có hai nhánh ankyl, đồng phân para có điểm nóng chảy cao hơn cả, do đó có thể dùng phương pháp kết tinh phân đoạn để tách hỗn hợp các đồng phân meta và para-xilen ra khỏi nhau.

Khi số nhánh ankyl tăng lên, nhiệt độ nóng chảy của các aren cũng tăng theo. Các đồng phân có mạch thẳng có điểm sôi cao hơn các đồng phân có nhánh phân nhánh. Ví dụ: n-propylbenzen có điểm sôi cao hơn izopropylbenzen.

Các aren đều không tan trong nước nhưng tan trong dung môi hữu cơ như rượu, etc... với bất kỳ tỷ lệ nào. Các aren lỏng như benzen, toluen được sử dụng rộng rãi làm dung môi nhờ khả năng hoà tan nhiều loại chất vô cơ cũng như hữu cơ.

Về tính chất phổ của benzen:

Khác với các dien liên hợp mạch hở, phổ hấp thụ của benzen tương đối phức tạp.

Trong phổ tử ngoại, benzen thể hiện ba vân hấp thụ đặc trưng: vân B ở 254 nm có cường độ yếu, vân K ở 204 nm có cường độ mạnh hơn và vân ở 184 nm có cường độ mạnh. Cả ba vân hấp thụ đều liên quan đến sự chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$. Tuy nhiên, vân 184 nm ở vùng khó đo nên ít được chú ý. Các vân hấp thụ này sẽ chuyển hẳn về phía sóng dài hơn nếu hệ liên hợp của vòng được mở rộng hơn khi vòng có các nhóm thế không no (như $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$) hoặc các nhóm thế có cặp electron chưa liên kết (như $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$,...) trong đó vân K chuyển nhanh hơn, có khi che lấp cả vân B.

Trong phổ hồng ngoại, các dao động hoá trị của các liên kết C—C trong nhân benzen được đặc trưng bởi hai vạch hấp thụ gần 1600 cm^{-1} và 1500 cm^{-1} , trong một số hợp chất có thêm vạch gần 1580 cm^{-1} . Những vạch nhọn sắc gần 3030 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết C—H của nhân benzen. Những vạch khác trong phổ hồng ngoại, đặc biệt là những vạch giữa 1650 và 2000 cm^{-1} , giữa 1225 và 950 cm^{-1} và dưới 900 cm^{-1} , tương ứng với số lượng và vị trí các nhóm thế của nhân benzen.

3.1.6. Tính chất hoá học

Do sự liên hợp của các electron π trong nhân benzen, nên các aren có những tính chất hoá học đặc trưng, gọi chung là tính thơm. Đó là khuynh hướng của nhân benzen dễ tham gia các phản ứng thế, khó tham gia các phản ứng cộng và tính bền vững của nhân benzen đối với các tác nhân oxi hoá và đối với nhiệt.

A. Phản ứng thế electrophin vào nhân benzen (S_E)

1) Cơ chế chung của phản ứng thế electrophin vào nhân benzen

a) Sơ đồ chung của các phản ứng thế electrophin vào nhân thơm như sau

Các phản ứng thế tiến hành nhờ các cation (hay đầu mang điện tích dương của liên kết phân cực mạnh) tấn công gọi là phản ứng thế electrophin.

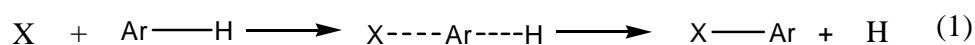
Sơ đồ chung của các phản ứng thế electrophin vào nhân thơm như sau:



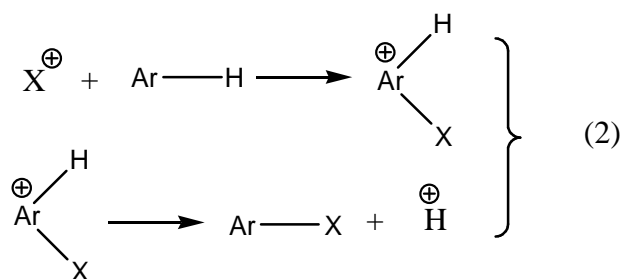
Các phản ứng thế electrophin vào nhân thơm luôn luôn tiến hành trong điều kiện có mặt một axit mạnh hoặc một chất xúc tác. Axit mạnh hoặc chất xúc tác có tác dụng chuyển hoá tác nhân thành dạng electrophin hoạt động, kí hiệu X^{\oplus} . Vì vậy, ta phân ra thành hai giai đoạn lớn trong phản ứng thế: giai đoạn đầu là giai đoạn tạo ra dạng electrophin hoạt động của tác nhân do kết quả phản ứng của tác nhân với môi trường phản ứng (với axit mạnh hoặc với chất xúc tác); giai đoạn sau mới chính là giai đoạn xảy ra phản ứng thế vào nhân.

b) Giai đoạn thế vào nhân

Trong giai đoạn thế vào nhân, xuất hiện vấn đề sự thế vào nhân xảy ra theo một bước, trong đó có sự trao đổi trực tiếp (tương tự cơ chế S_N2) qua trạng thái chuyển tiếp trung gian:



Hoặc trái lại, sự thế xảy ra theo hai bước, bước thứ nhất là sự kết hợp tác nhân electrophin với nhân thơm tạo ra sản phẩm trung gian, sau đó trong bước thứ hai xảy ra sự tách proton:

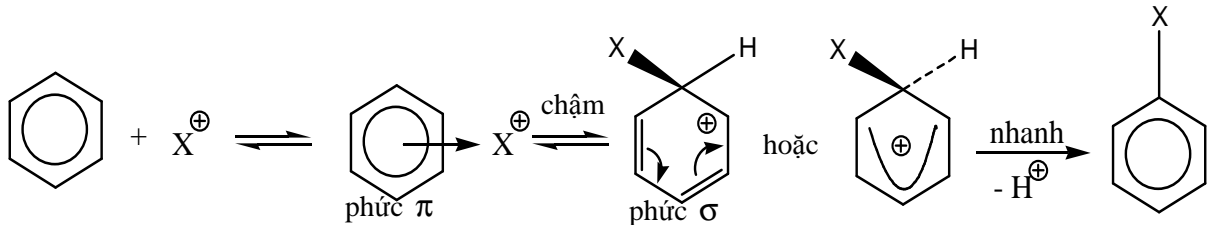


Trong cả hai cơ chế trên, proton từ nhân thơm được tách ra không ở dưới dạng tự do mà kết hợp với một thành phần trong môi trường phản ứng.

Nếu chỉ dùng các phương pháp đơn giản về động học, không thể nào phân biệt được hai loại cơ chế đó. Tuy nhiên, nhờ việc sử dụng các hợp chất thơm, có các đồng vị đánh dấu của hydro, người ta đã chứng minh rằng, phản ứng tiến hành qua hai bước, tạo ra sản phẩm trung gian tồn tại được trong một thời gian ngắn.

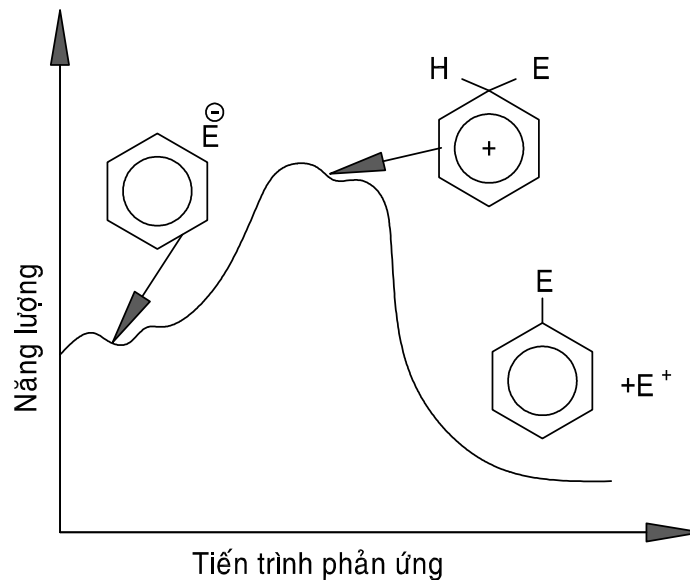
Phản ứng thế electrophin bắt đầu xảy ra với sự hình thành phức π do tương tác của các orbital phản ứng π của hợp chất thơm chứa nhân benzen với orbital tự do của tác nhân electrophin. Sau đó phức π chuyển dần thành phức trung gian σ tích điện dương do sự tạo thành liên kết cộng hoá trị σ giữa tác nhân electrophin và một nguyên tử cacbon của nhân thơm. Nguyên tử cacbon này chuyển từ trạng thái lai hoá sp^2 sang

trạng thái lai hoá sp^3 với cấu tạo tứ diện của cacbon, do đó nhóm thế X và nguyên tử hydro nối cacbon đó nằm ngoài mặt phẳng của vòng và tạo thành mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng của vòng. Khi đó trong nhân thơm còn lại bốn electron π liên hợp với điện tích dương và phân bố đều giữa năm nguyên tử cacbon còn lại của nhân thơm tạo ra cayon pentadienic (phức σ). Đó là giai đoạn chậm của quá trình. Sau đó phức σ bị tách nhanh proton tạo thành sản phẩm thế với sự hoàn nguyên lại nhân thơm bền vững ổn định về mặt năng lượng (giai đoạn nhanh):



Sự tạo thành phức σ đòi hỏi tiêu thụ một ít năng lượng vì năng lượng liên hợp của hệ liên hợp này (theo tính toán cơ lượng tử bằng 26 kcal/mol) bù trừ một phần lớn sự mất năng lượng liên hợp của nhân benzen (36 kcal/mol), như vậy, phản ứng chỉ đòi hỏi khoảng 10 kcal/mol. Trong thực tế, nhiều phản ứng thế vào nhân thơm tiến hành với năng lượng hoạt hoá tương đối nhỏ. Gần đây, nhiều loại phức trung gian kiểu như trên đã được tách ra dưới dạng nguyên chất.

Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm có thể biểu diễn bằng một giản đồ năng lượng như hình bên.



Cực tiểu nhỏ thứ nhất ứng với phức π ít bền, còn cực tiểu thứ hai ứng với phức σ .

2) Ảnh hưởng của cấu trúc đến sự thế electrophin vào nhân thơm

Trong các phản ứng thế vào nhân benzen, phản ứng thế electrophin (cation tấn công) là loại phản ứng cơ bản nhất, phổ biến nhất và có nhiều ý nghĩa quan trọng nhất.

a) Quy luật thế

Đối với phân tử benzen, do sáu nguyên tử cacbon cũng như sáu nguyên tử hidro của vòng hoàn toàn tương đương nhau cho nên phản ứng thế một lần chỉ cho một loại sản phẩm duy nhất.

Khi trong nhân benzen đã có sẵn một nhóm thế, thì nhóm thế này có ảnh hưởng lớn đến sự thế tiếp sau vào nhân benzen. Người ta nói rằng, nhóm thế có sẵn có tác dụng định hướng cho nhóm thế mới vào nhân benzen.

Căn cứ vào kết quả các phản ứng thế, người ta chia các nhóm thế thành hai loại chính:

-Các nhóm thế loại I chính gồm có:

—CH₃, —C₂H₅, —C₃H₇ v.v... (các nhóm anky), —OH, —OR, —OCOR, —SH, —SR, —NH₂, —NHR, —NR₂, —CH₂Cl, —NHCOR, —CH₂OH, —CH₂NH₂, —CH₂COOH, —C₆H₅, —F, —Cl, —Br, —I.

- Các nhóm thế loại II chính gồm có:

—NO₂, —SO₃H, —COOH, —CHO, —COR, —COOR, —COCl, —CONH₂, —CN, —CCl₃, —CF₃, —NH₃[⊕], —NHR₂[⊕], —NH₂R[⊕], —NR₃[⊕].

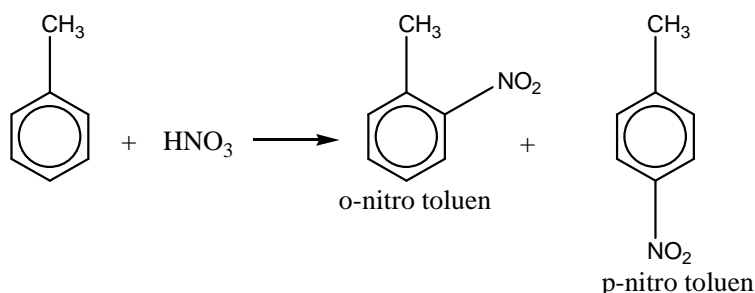
Ngoài hai loại nhóm thế chính, còn có những nhóm thế có tác dụng định hướng hỗn tạp.

Ví dụ:

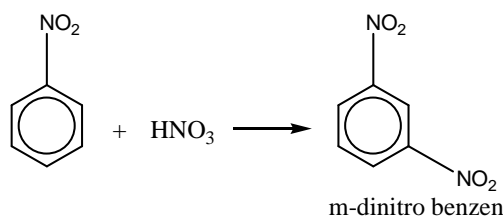


Các nhóm thế này xác định những quy tắt thế hoặc quy tắt định hướng như sau:

-Nếu trong nhân benzen đã có sẵn một nhóm thế loại I, thì nhóm thế này sẽ định hướng cho nhóm thế mới vào vị trí ortho và para trong nhân benzen. Ví dụ: khi nitro hoá toluen (nhân chứa nhóm methyl thuộc loại I) sẽ thu được hỗn hợp sản phẩm chính là o- và p-nitrotoluen:



-Nếu trong nhân benzen đã có sẵn một nhóm thế loại II thì nhóm thế này sẽ định hướng cho nhóm thế mới vào vị trí meta trong nhân benzen. Ví dụ: khi nitro hoá nitrotoluen (nhân chứa sẵn nhóm —NO₂ thuộc loại II) sẽ thu được sản phẩm chính là m-dinitrobenzen.



- Các nhóm thế hỗn tạp định hướng không ưu tiên rõ rệt vào vị trí ortho, para hoặc meta mà thường cho hỗn hợp sản phẩm gồm cả ba loại vị trí với tỷ lệ không chênh lệch nhau nhiều.

* Một số nhận xét

- Các nhóm thế loại I thường chỉ chứa các liên kết đơn, đặc biệt là ở nguyên tử liên kết trực tiếp với nhân benzen. Còn các nhóm thế loại II thường chứa các liên kết đôi ở nguyên tử liên kết trực tiếp với nhân benzen hoặc nguyên tử này mang một điện tích dương.

- Các nhóm thế loại I (trừ các halogen) thường làm dễ dàng cho sự thế tiếp sau vào nhân benzen, tăng cường khả năng phản ứng của nhân. Ta nói rằng, các nhóm thế loại I hoạt động hoá nhân benzen.

- Trái lại, các nhóm thế loại II làm khó khăn cho sự thế tiếp sau vào nhân benzen, làm giảm khả năng phản ứng của nhân. Ta nói rằng, các nhóm thế loại II làm bị động hoá nhân benzen. Ví dụ: nitro hoá toluen dễ dàng hơn nitro hoá benzen, trái lại nitro hoá nitrobenzen lại khó hơn nitro hoá benzen.

Những quy tắc này chỉ có tính chất tương đối, ít có trường hợp thu được 100% loại sản phẩm ortho hoặc para hoặc 100% loại sản phẩm meta.

- Khi trong nhân benzen có sẵn hai nhóm thế thì vị trí của nhóm thế mới thứ ba cũng sẽ phụ thuộc vào bản chất và vị trí tương đối của hai nhóm thế có sẵn.

- Nếu hai nhóm thế có sẵn thuộc loại khác nhau, một nhóm loại I, một nhóm loại II thì nhóm thế thứ ba chịu ảnh hưởng định hướng của nhóm thế loại I.
- Nếu hai nhóm thế cùng loại I cả hoặc cùng loại II cả thì nhóm thế thứ ba chịu ảnh hưởng của nhóm thế nào có lực định hướng mạnh hơn.

Lực định hướng tương đối của các nhóm thế được sắp xếp theo một trật tự có tính chất kinh nghiệm của Hôloman như sau:

- Đối với nhóm thế loại I: —NH₂ > —OH > Halogen
- Đối với nhóm thế loại II: —N[⊕](CH₃)₃ > —COOH > —SO₃H > —NO₂

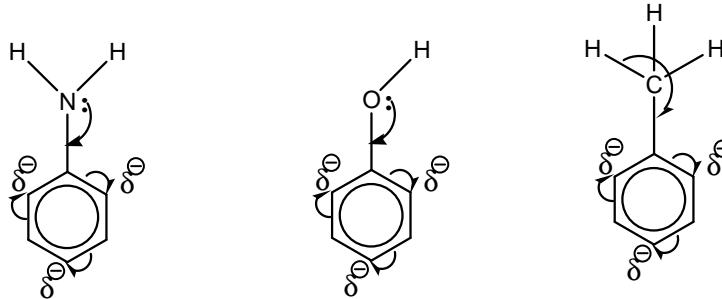
b) Giải thích quy tắc thế

* Sự phân bố mật độ electron trong phân tử dẫn xuất thế của benzen (trạng thái tĩnh)

Khác với trường hợp phân tử benzen, trong các dẫn xuất thế của benzen, mật độ electron trong vòng benzen phân bố không đều hoà nữa. Sự rối loạn tính chất đối xứng của mây electron trong nhân benzen khi có một nhóm thế có sẵn, có thể xảy ra theo hai cách ngược nhau.

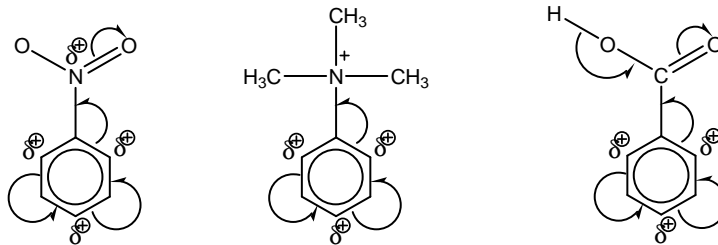
-Nếu nhóm thế thuộc loại I như các nhóm —NH₂, —OH, —CH₃ thì mật độ electron trong vòng benzen nói chung đều tăng lên và đặc biệt tăng nhiều ở các vị trí ortho và para. Sở dĩ có sự tăng mật độ electron trong nhân là do hiệu ứng liên hợp +C của nhóm

thể, thực chất là của cặp electron tự do hoặc của các electron σ của các liên kết C—H với hệ thống electron liên hợp thơm của nhân benzen. Mật độ electron từ nhóm thể di chuyển về phía vòng benzen tạo ra một hệ liên hợp mới của phân tử hợp chất thơm. Trong hệ liên hợp mới này, mật độ electron ở các vị trí ortho và para là tương đối cao hơn ở các vị trí khác. Ví dụ:



Sự phân bố mật độ electron trong các dẫn xuất thể của benzen đã được xác định chính xác bằng nhiều phương pháp vật lý hiện đại. Sự phân bố điện tích cũng có thể tính toán bằng nhiều phương pháp orbital phân tử.

-Nếu nhóm thể có sẵn thuộc loại II như $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ thì mật độ electron trong vòng benzen nói chung giảm đi và đặc biệt ở các vị trí ortho và para. Nguyên nhân của sự giảm mật độ electron trong nhân benzen là do hiệu ứng $-C$ của các nhóm thể, mật độ electron từ trong nhân di chuyển ra ngoài về phía nhóm thể hút electron. Ở các vị trí meta, mật độ electron tương đối cao hơn:

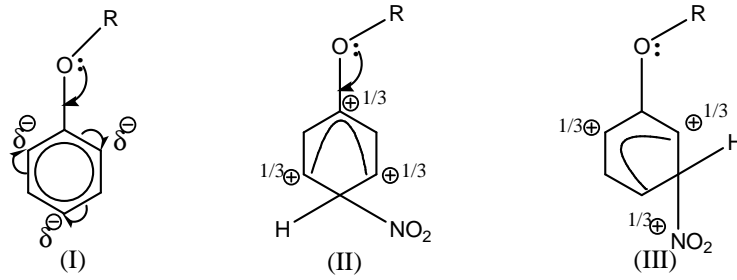


*** Sự phân bố mật độ electron trong nhân thơm lúc tham gia phản ứng thể electrophin (trạng thái động)**

- Trường hợp dẫn xuất benzen chứa nhóm thể loại I.

Khảo sát phản ứng nitro hoá vào ete của phenol.

Trong phân tử chưa tác dụng của ete của phenol, do hiệu ứng liên hợp $+C$ của nhóm $-\text{OR}$ với nhân thơm, ở các vị trí ortho và para có mang một phần điện tích âm (I). Do đó, cation nitroni NO_2^+ tiến lại gần các vị trí ortho và para sẽ thuận lợi về mặt năng lượng hơn là khi tiến lại gần vị trí meta. Như vậy, các yếu tố tĩnh làm thuận lợi cho sự thể ortho và para. Ngoài ra, khi tác nhân electrophin tấn công các vị trí ortho và para sẽ xuất hiện trạng thái chuyển tiếp (II), trong đó để san đều điện tích dương, ngoài các nguyên tử cacbon của vòng benzen, cũng có sự tham gia của nhóm thể OR. Khi tấn công vào vị trí meta, sẽ xuất hiện trạng thái chuyển tiếp (III), trong đó, do đặc điểm cấu tạo, nhóm thể $-\text{OR}$ không thể tham gia vào việc san đều điện tích dương.



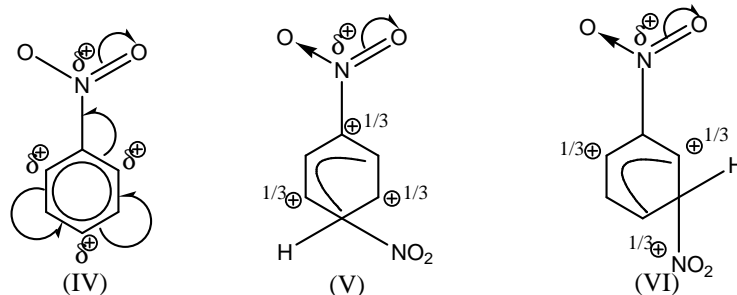
Như vậy, trong trạng thái chuyển tiếp (II), điện tích dương được giải tỏa nhiều hơn, năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn so với trong trạng thái chuyển tiếp (III). Do đó, trong ví dụ trên, sự định hướng ưu tiên vào vị trí ortho và para là do kết quả tác dụng cộng hưởng của các yếu tố tĩnh và các yếu tố động.

Cũng do các nhóm thế loại I làm tăng mật độ electron của toàn bộ nhân benzen, đặc biệt các vị trí ortho, para cho nên ta hiểu được vì sao phân tử thế electrophin vào các hợp chất như anilin, phenol v.v... lại tiến hành dễ dàng hơn so với bản thân benzen.

- Trường hợp dẫn xuất benzen chứa nhóm thế loại II:

Khảo sát phản ứng nitro hoá vào nitrobenzen.

Do sự phân bố mật độ electron ở trạng thái tĩnh của phân tử nitrobenzen, sự tiến lại gần của tác nhân electrophin vào vị trí meta thuận lợi về năng lượng hơn so với các vị trí ortho và para (IV).



Trong các trạng thái chuyển tiếp, khi thế vào ortho và para (V), cũng như khi thế vào meta (VI), sự san đều điện tích dương chỉ xảy ra ở bên trong nhân benzen không có sự tham gia của nhóm thế. Do đó, năng lượng các trạng thái chuyển tiếp này là như nhau. Trong trường hợp này, sự định hướng về cơ bản do yếu tố tĩnh quyết định có nghĩa là nhóm thế mới sẽ hướng vào vị trí meta.

Cũng do nhóm thế loại II làm giảm mật độ electron của vòng benzen, ở vị trí meta tương đối giảm ít cho nên ta hiểu vì sao phản ứng thế hướng vào vị trí meta và tiến hành khó khăn hơn so với bản thân benzen.

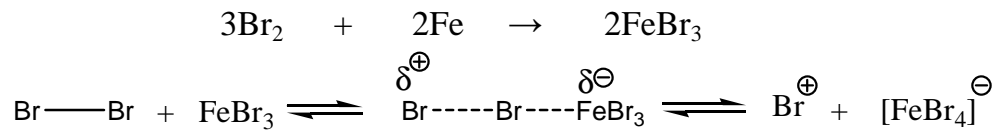
Các quy tắc thế electrophin trong nhân benzen có ý nghĩa thực tiễn rất lớn. Nhờ các quy tắc này, có thể tiên đoán kết quả phản ứng đồng thời cũng cho phép chọn những con đường hợp lý nhất trong tổng hợp hữu cơ.

3) Một số phản ứng thế electrophin

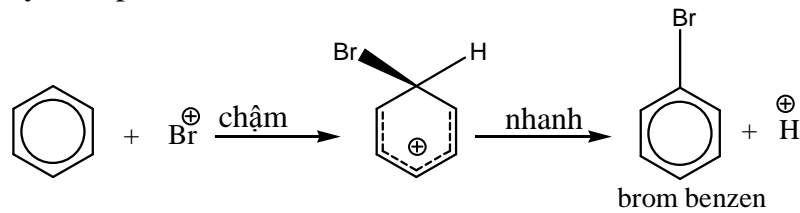
a) Phản ứng halogen hoá

Tương tác của halogen như clo, brom với benzen khan ở nhiệt độ thường, có mặt của xúc tác như bột sắt hoặc các halogenua kim loại như FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 ,

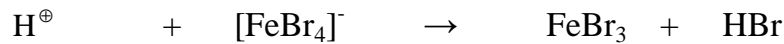
Giai đoạn đầu tạo ra dạng hoạt động của tác nhân X^\oplus ; còn nếu xúc tác là bột sắt hoặc vỏ bào bột sắt thì trước hết tạo ra một lớp sắt halogenua trên bề mặt sắt kim loại và sau đó mới tạo được X^\oplus :



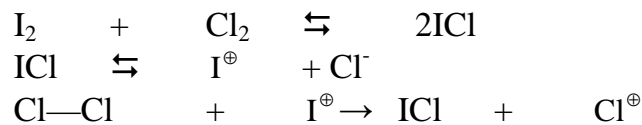
Giai đoạn tiếp theo là sự tấn công của Br^\oplus vào nhân thơm tạo ra phức σ trung gian, sau đó phức này tách proton cho brombenzen:



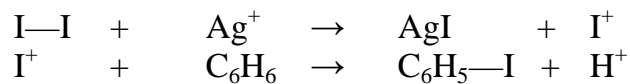
Proton được giải phóng lại tương tác với anion phức $[\text{FeBr}_4]^-$ tái tạo FeBr_3



Tác dụng xúc tác của iot trong phản ứng clo hoá hoặc brom hoá nhân thơm cũng chính là iot làm dễ dàng cho sự tạo thành các cation clo hoặc cation brom:

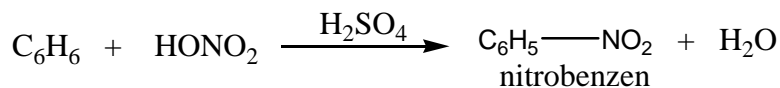


Phản ứng iot hoá benzen nhờ xúc tác Ag^+ tiến hành như sau: khi hoà tan iot vào benzen không nhận thấy có phản ứng gì. Khi cho thêm bạc sunfat vào hỗn hợp phản ứng, rồi thêm sxxit sunfuaric vào, sẽ tạo ra kết tủa bạc ioduua và iot benzen. Trong bạc ioduua đã chứa anion I^- nên chỉ có I^+ có thể tác dụng với benzen:



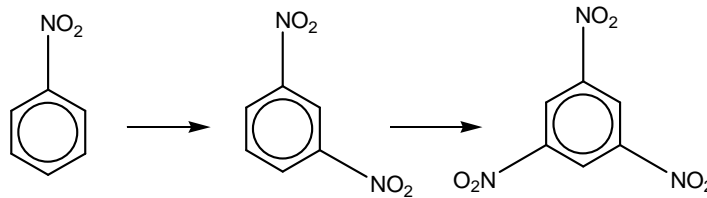
b) Phản ứng nitro hoá

Nitro hoá nhân thơm là một trong những phản ứng thế có nhiều ý nghĩa quan trọng. Tương tác của hỗn hợp axit sunfuaric đặc và axit nitric đặc với benzen sẽ xảy ra phản ứng nitro hoá gắn một nhóm nitro $-\text{NO}_2$ vào nhân benzen cho sản phẩm là nitrobenzen:



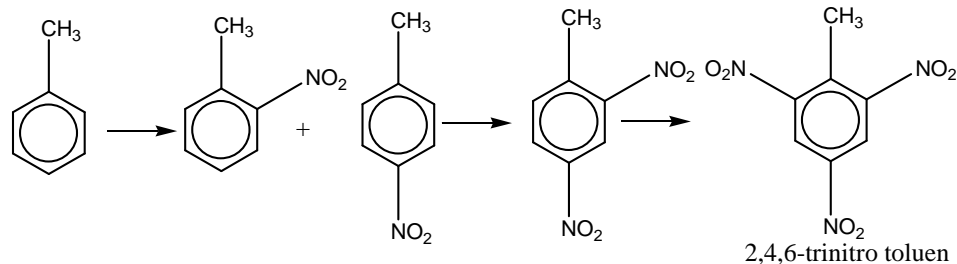
Khi đưa nhóm —NO₂ thứ hai vào nhân, cần phải dùng hỗn hợp axit có nồng độ cao hơn và tiến hành ở nhiệt độ cũng cao hơn, sản phẩm thu được là dẫn xuất meta-dinitrobenzen.

Cũng có thể gắn nhóm —NO₂ thứ ba vào nhân benzen, nhóm này cũng ở vào vị trí meta so với hai nhóm đầu những phải tiến hành trong điều kiện mãnh liệt hơn:



Không thể gắn nhóm —NO₂ thứ tư bằng cách nitro hoá trực tiếp.

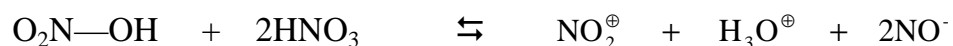
Khi nitro hoá toluen sẽ thu được hỗn hợp gồm chủ yếu các o- và p-nitrotoluen và một lượng nhỏ m-nitrotoluen. Nếu tiếp tục nitro hoá sẽ có thể thu được 2,4-dinitrotoluen và cuối cùng tới 2,4,6-trinitrotoluen:



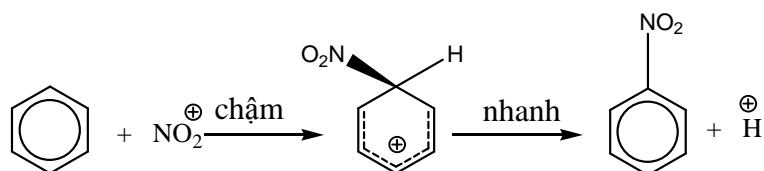
Về tác nhân nitro hoá, ngoài hỗn hợp sunfonitric, có thể dùng nhiều loại tác nhân khác tùy từng trường hợp. Đôi khi có thể nitro hoá chỉ bằng axit nitric đặc hay loãng; hoặc thỉnh thoảng có thể dùng hỗn hợp axit nitric với anhidric axetic làm tác nhân nitro hoá.

Tốc độ phản ứng nitro hoá tăng nhanh khi tăng nồng độ H₂SO₄ từ 80 đến 90% là do trong khoảng nồng độ đó, sự tăng nồng độ H₂SO₄ làm cho cân bằng lệch về phía phải tạo ra ion nitroni NO₂⁺. Khi nồng độ H₂SO₄ đạt tới 90%, axit nitric chuyển hoàn toàn thành ion nitroni. Khi nồng độ H₂SO₄ vượt quá nồng độ thích hợp cực đại là 90% sẽ gây phản ứng tạo muối giữa hợp chất thơm với axit đặc và phản ứng này cản trở một phần phản ứng nitro hoá.

Khi chỉ dùng axit nitric đặc làm tác nhân nitro hoá, sự hình thành ion nitroni xảy ra theo phương trình phản ứng từ ba phân tử axit nitric như sau:



Sau giai đoạn tạo ra ion nitroni, phản ứng của ion nitroni với hidrocacbon thơm tiến hành theo hai bước, bước thứ nhất tạo ra phức σ trung gian và bước thứ hai tách proton theo cơ chế chung của sự thế electrophin vào nhân thơm:



Bước thứ nhất, cộng ion nitroni là giai đoạn chậm xác định tốc độ phản ứng, bước thứ hai là tách proton là giai đoạn nhanh. Tốc độ của các bước này đã được xác định dựa vào kết quả đo hiệu ứng đồng vị.

Cần chú ý phản ứng nitro hoá xảy ra theo cơ chế electrophin chỉ trong trường hợp sử dụng các tác nhân nitro hoá mạnh, khi nitro hoá bằng axit nitric loãng phản ứng tiến hành theo cơ chế khác.

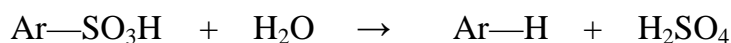
c) Phản ứng sunfo hoá

Sunfo hoá là phản ứng gắn nhóm sunfonic $-\text{SO}_3\text{H}$ vào phân tử một hợp chất hữu cơ. Cũng như phản ứng nitro hoá, phản ứng sunfo hoá các hợp chất thơm có nhiều ý nghĩa quan trọng.

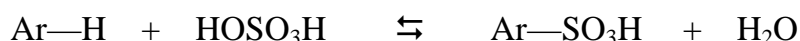
Phản ứng sunfo hoá được tiến hành bằng tương tác của H_2SO_4 với hydrocarbon thơm theo sơ đồ chung như sau:



Khác với trường hợp nitro hoá, phản ứng sunfo hoá có tính chất thuận nghịch. Nước được giải phóng ra, không những làm giảm nồng độ axit sunfuric tới giới hạn làm ngừng phản ứng sunfo hoá mà còn gây ra phản ứng nghịch, thủy phân sunfoaxit tạo thành:



Như vậy, khi sunfo hoá hydrocarbon thơm bằng H_2SO_4 sẽ thiết lập một cân bằng giữa hai phản ứng thuận và nghịch như sau:

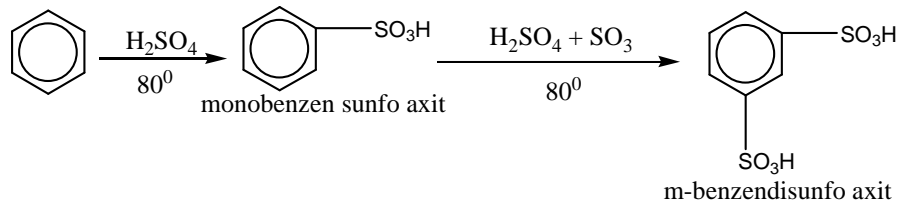


Do đó, khi sunfo hoá người ta thường dùng một lượng H_2SO_4 dư rất lớn khoảng từ hai đến năm lần. Phản ứng thủy phân (desunfo hoá) không thể xảy ra được, nếu khi sunfo hoá dùng oleum với nồng độ SO_3 đủ để liên kết với nước giải phóng ra và duy trì nồng độ tác nhân sunfo hoá không thấp hơn H_2SO_4 100%.

Trong phản ứng sunfo hoá, tác nhân thường dùng là axit sunfuric đặc hoặc oleum. Khi tiến hành phản ứng sunfo hoá ở nhiệt độ thấp thì cần dùng dư nhiều axit để hút nước nhưng khi tiến hành ở nhiệt độ cao thì không cần dùng dư axit vì nước tạo thành sẽ bốc hơi đi.

Muốn sunfo hoá benzen trong điều kiện nhiệt độ thường, cần dùng oleum chứa 5÷8% SO_3 . Cũng có thể sunfo hoá benzen bằng axit sunfuric đặc dư nhưng cần đun nóng ở nhiệt độ $80^0 \div 100^0\text{C}$. Muốn gắn hai nhóm sunfonic trở lên vào nhân benzen có thể tiến hành ngay một lúc với lượng H_2SO_4 hoặc oleum cần thiết hoặc thực hiện từng bước với điều kiện về nồng độ axit và nhiệt độ thích hợp. Nhóm sunfonic thứ hai gắn vào vị trí meta đối với nhóm thứ nhất.

Ví dụ, người ta thường điều chế m-benzendisunfoaxit bằng cách sunfo hoá benzen đến monosunfoaxit, sau đó lại sunfo hoá tiếp theo lần thứ hai bằng oleum ở 80⁰C:

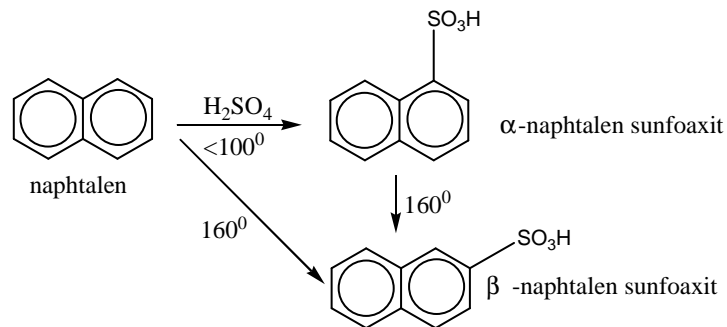


Meta-benzendisunfoaxit cũng có thể điều chế bằng tác dụng của H₂SO₄ đặc dư nhiều và ở nồng độ cao 240÷250⁰C.

Muốn gắn nhóm thứ ba phải tiến hành ở điều kiện mãnh liệt hơn: dùng oleum ở nhiệt độ 300⁰C.

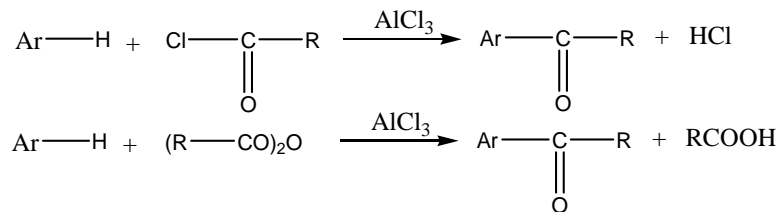
Sunfo hoá toluen cho hỗn hợp o-và p-toluensunfoaxit, trong đó tỷ lệ sản phẩm para chiếm nhiều hơn.

Sunfo hoá naphtalen ở nhiệt độ dưới 100⁰C cho sản phẩm chủ yếu là α-naphtalensunfoaxit. Nếu tiến hành sunfo hoá ở nhiệt độ 160⁰C trở lên thì sẽ tạo ra β-naphtalensunfoaxit. Khi đun nóng α-naphtalensunfoaxit với H₂SO₄ tới 160⁰C cũng xảy ra sự đồng phân hoá một phần lớn sản phẩm α thành β (85% đồng phân β và 15% đồng phân α).

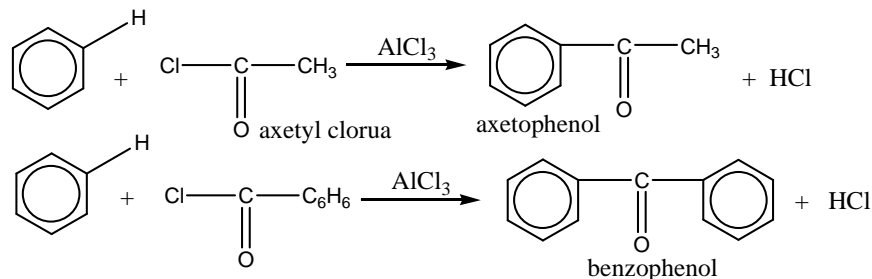


d) Phản ứng axyl hoá (Friden-Crap)

Tương tác của clorua axit hoặc anhidric axit với hidrocacbon thơm có mặt AlCl₃ khan xúc tác sẽ tạo ra xeton thơm. Sơ đồ chung như sau:



Ví dụ:



Ngoài benzen, có thể dùng các đồng đẳng như toluen, xilen, các hidrocacbon thơm nhiều vòng rời hoặc ngưng tụ như diphenyl, naphthalen và nhiều dẫn xuất khác làm chất phản ứng trong phản ứng axyl hoá.

Về chất xúc tác phản ứng, ngoài AlCl_3 khan, có thể dùng nhiều loại xúc tác electrophin khác như AlBr_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , SbCl_3 , SnCl_4 , BCl_3 v.v...

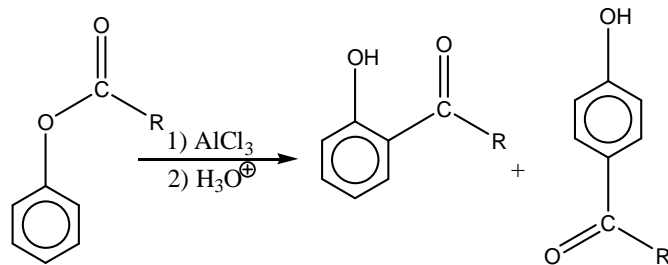
4) Sự chuyển vị theo kiểu thế ở nhân thơm

Trong các phản ứng thế - chuyển vị loại này, tác nhân phản ứng trực tiếp thường là nhóm nguyên tử ở ngay nhóm thế có sẵn trong vòng benzen. Trong quá trình chuyển vị, nếu nhóm nguyên tử đó tách rời khỏi phân tử chất đầu ta có chuyển vị liên phân tử, trái lại nếu nhóm đó không tách rời hẳn ra ta có chuyển vị nội phân tử.

a) Chuyển vị từ oxi vào vòng thơm

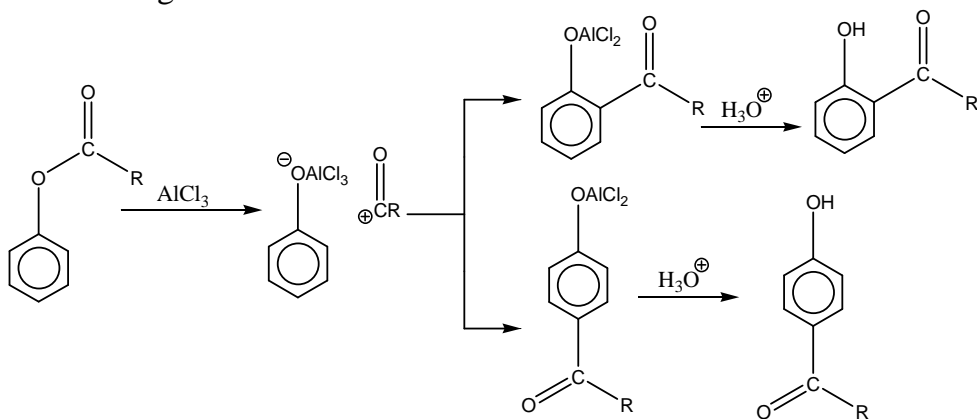
- Chuyển vị liên phân tử - chuyển vị Frai.

Khi có tác dụng của axit Liuyt (AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 v.v...) nhóm axyl trong este của phenol chuyển dịch vào các vị trí ortho và para của vòng.



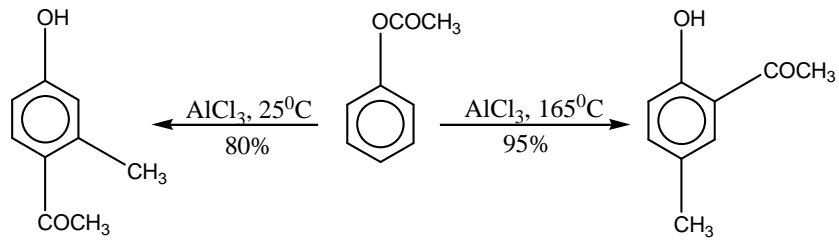
R là alkyl hoặc alyl.

Các kết quả thí nghiệm đã cho thấy rằng chuyển vị Frai có tính cách liên phân tử. Tuy vậy, cơ chế của sự chuyển vị này chưa được xác định hoàn toàn đầy đủ. Người ta cho rằng quá trình chuyển vị Frai tương tự quá trình axyl hoá theo Friden – Crap. Dưới tác dụng của xúc tác, este tạo ra cation axyli $\text{RC}^{\oplus}\text{O}$, cation này sẽ tiến công các vị trí ortho và para của vòng thơm.

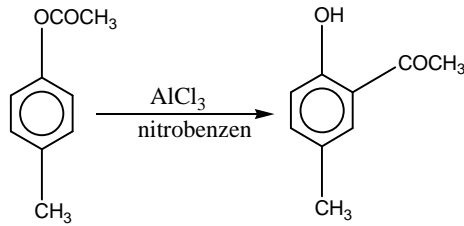


Do tính chất electron của quá trình chuyển vị nên khi trong vòng thơm có nhóm thế đẩy electron, phản ứng sẽ trở nên dễ dàng hơn.

Phản ứng Frai luôn luôn tạo ra một hỗn hợp hai sản phẩm đồng phân; nhiệt độ thấp là điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành đồng phân para, còn nhiệt độ cao sản phẩm chính là đồng phân ortho. Ví dụ:

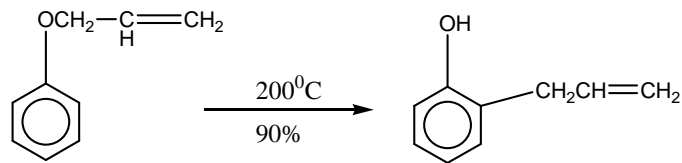


Khi vị trí para đã bị chiếm thì chỉ tạo thành sản phẩm octo. Ví dụ:

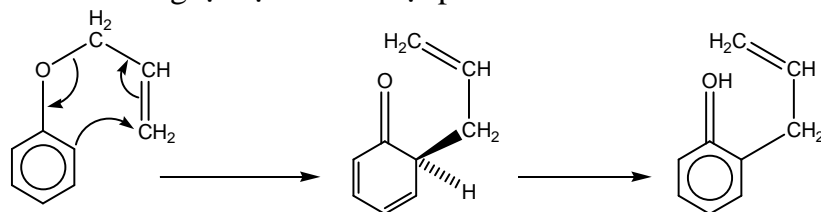


- Chuyển vị nội phân tử - chuyển vị Claisen.

Khi đun nóng các allyl phenyl ete sẽ chuyển thành octo allylphenol theo một phản ứng gọi là phản ứng chuyển vị Claisen. Ví dụ:

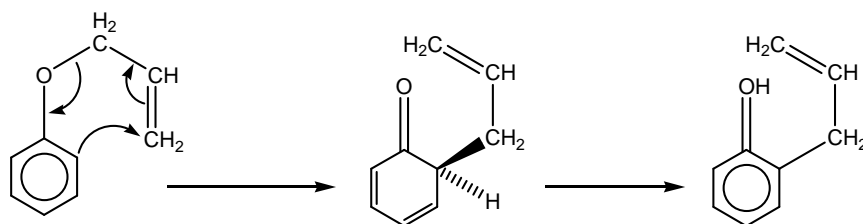


Nghiên cứu sự chuyển vị các allylphenyl ete có đánh dấu bằng ^{14}C hoặc nhóm thế ở vị trí para, người ta đã đề nghị một cơ chế nội phân tử như sau:



Trong trường hợp các vị trí octo đã bị chiếm nhóm allyl của ete sẽ chuyển dịch đến vị trí para. Người ta gọi đó là sự chuyển vị para-Claisen. Nếu tất cả các vị trí octo và para đều bị chiếm thì khi đun nóng không xảy ra sự chuyển vị nào cả.

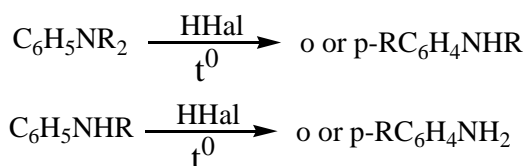
Rất có thể sự chuyển vị para - Claisen cũng phải qua bước chuyển vị octo, sau đó mới xảy ra sự chuyển vị tiếp đến vị trí para:



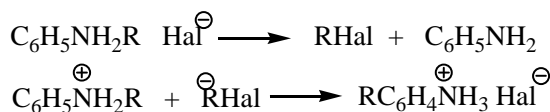
b) Chuyển vị từ nitơ vào vòng thơm

- Chuyển vị nhóm alkyl.

Khi đun nóng các muối halogenhydrat của arylalkylamin, nhóm alkyl sẽ chuyển dịch đến vị trí ortho hoặc para của nhân thơm. Ví dụ:



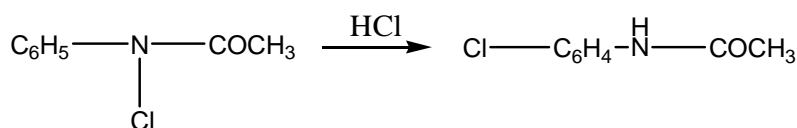
Phản ứng bắt đầu bằng một quá trình thế nucleophin để tách dẫn xuất halogen RHal ra khỏi muối halogenhydrat, sau đó RHal sẽ tác dụng với nhân thơm theo cơ chế thế electrophin. Ví dụ:



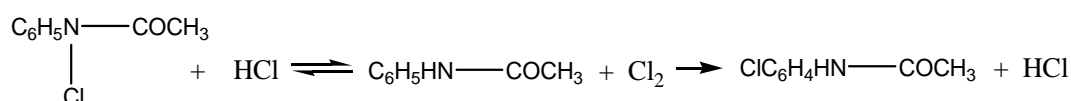
Phản ứng chuyển vị nhóm alkyl như trên có thể xảy ra khi đun amin tự do với CoCl_2 nhưng có chế chưa rõ ràng.

- Chuyển vị nguyên tử halogen - chuyển vị liên phân tử.

Sự chuyển vị nguyên tử halogen từ nguyên tử nitơ vào vòng benzen gọi là chuyển vị Octon. Ví dụ, khi đun N-cloaxetanilit trong axit axetic hoặc nước có mặt clorua hidro ta được o- và p-cloaxetanilit.

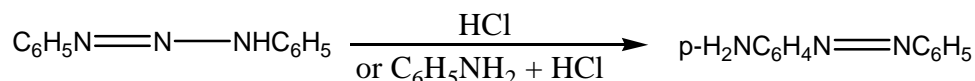


Người ta cho rằng trong phản ứng trên, clorua hidro đã tác dụng với cloaxetanilit sinh ra axetanilit và clo, sau đó clo tác dụng với vòng thơm của axetanilit theo cơ chế electrophin:

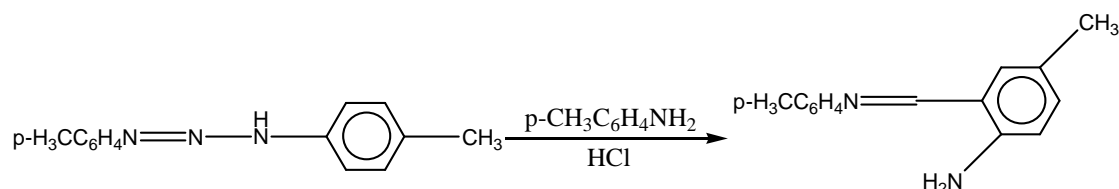


- Chuyển vị nhóm arylazo.

Ví dụ tiêu biểu về chuyển vị nhóm arylazo là phản ứng chuyển hoá diazoaminobenzen thành p-aminoazobenzen:

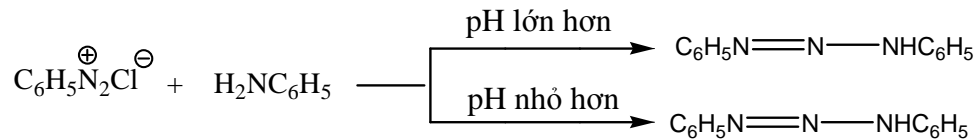


Trong trường hợp vị trí para đã bị chiếm, nhóm arylazo sẽ chuyển dịch đến vị trí ortho. Ví dụ:

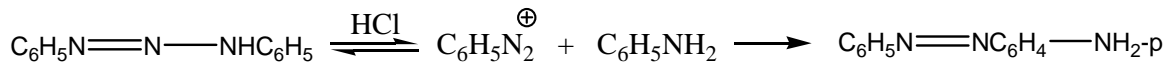


Nếu thay p-CH₃C₆H₄NH₂ bằng C₆H₅NH₂ trong phản ứng trên ta sẽ được 4-metyl-4'-aminoazobenzen. Điều này cho thấy phản ứng chuyển vị nhóm arylazo thuộc loại chuyển vị liên phân tử.

Phản ứng của clorua phenyldiazoni với anilin có thể xảy ra hai hướng khác nhau tùy thuộc vào pH của môi trường:

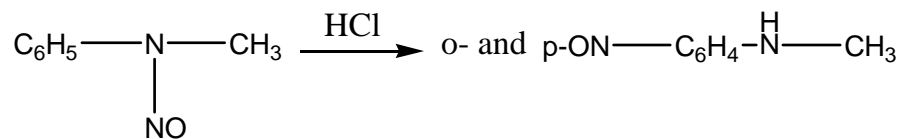


Dựa trên các dữ kiện thực nghiệm ở trên người ta cho rằng sự chuyển vị nhóm arylazo xảy ra qua giai đoạn tạo thành ion aryldiazoni sẽ tác dụng vào nhân thơm của amin theo cơ chế electrophin:

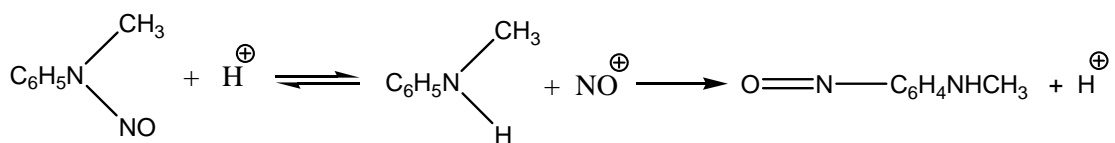


-Chuyển vị nhóm nitrozo (chuyển vị Fiso-Hep).

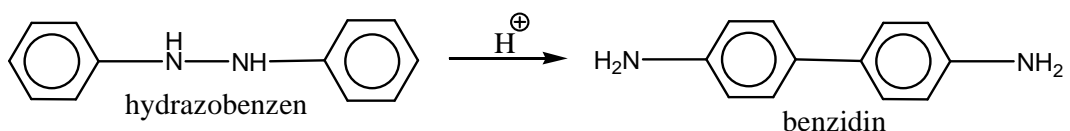
Khi có mặt axit clohydric, nhóm nitrozo của nitrozamin thơm sẽ chuyển dịch vào nhân thơm. Ví dụ:



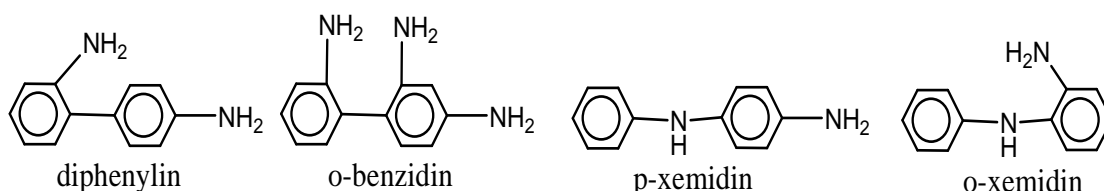
Cơ chế chuyển vị Fiso-Hep tương tự cơ chế chuyển vị Octon. Dưới tác dụng của axit, nitrozamin bị phân tích thành amin và clorua nitrozyl (NOCl) hoặc ion nitrozeni (NO[⊕]), sau đó là quá trình nitrozo hoá nhân thơm theo cơ chế electrophin:



-Chuyển vị benzidin: Khi cho axit mạnh tác dụng lên hydrazobenzen sẽ xảy ra sự chuyển vị làm đứt liên kết nitơ-nitơ và hình thành liên kết cacbon-cacbon tạo ra benzidin (4,4'-diaminobiphenyl):



Trong phản ứng chuyển vị của hydrazobenzen, ngoài benzidin là sản phẩm của sự tổ hợp p,p' (chiếm 70%) người ta còn được diphenylin là sản phẩm của sự tổ hợp o,p' (chiếm gần 30%) và những lượng rất nhỏ các sản phẩm tổ hợp khác:



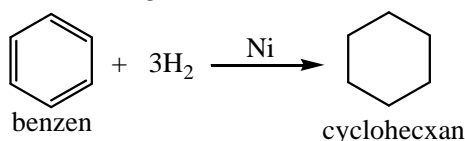
Nếu cả hai vị trí para trong phân tử hydrazobenzen ban đầu đều đã bị chiếm cả bởi các nhóm thế, thì sản phẩm chính thường là các o-xemidin có nhóm thế. Còn nếu chỉ có một vị trí para bị chiếm thì phản ứng có thể tạo ra các dẫn xuất thế của diphenyl, p-xemidin và o-xemidin.

B. Phản ứng cộng

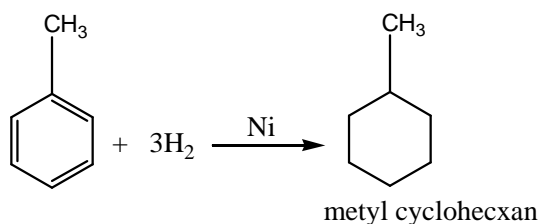
Như đã nói ở trên, nhân benzen tuy rất chưa no, nhưng do có hệ liên hợp thơm rất bền vững nên khả năng tham gia các phản ứng cộng có phần khó khăn. Tuy nhiên, khi tạo điều kiện phản ứng thích hợp, vẫn có thể thực hiện được phản ứng cộng.

1) Cộng hidro

Với các tác nhân khử hoá mạnh như axit iot hidric chẳng hạn cũng có thể khử được một cách khó khăn nhân benzen thành vòng no. Tuy nhiên, phản ứng khử có thể tiến hành thuận lợi hơn khi dùng hidro phân tử có xúc tác là các bột kim loại (niken, platin, paladi). Phản ứng diễn ra hầu như cùng một lúc vào cả ba nối đôi trong nhân benzen:



Nếu xuất phát từ toluen, kết quả phản ứng khử sẽ tạo ra metylxyclohexan:

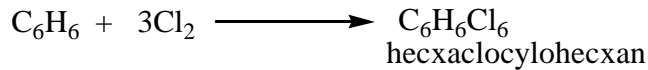


Nhìn chung, phản ứng khử các đồng đẳng và các dẫn xuất của benzen tiến hành dễ dàng hơn chính bản thân benzen.

Phản ứng khử tiến hành tốt nhất khi dùng bột platin làm xúc tác dưới áp suất khí quyển hoặc dùng bột niken dưới áp suất của hidro.

2) Cộng halogen

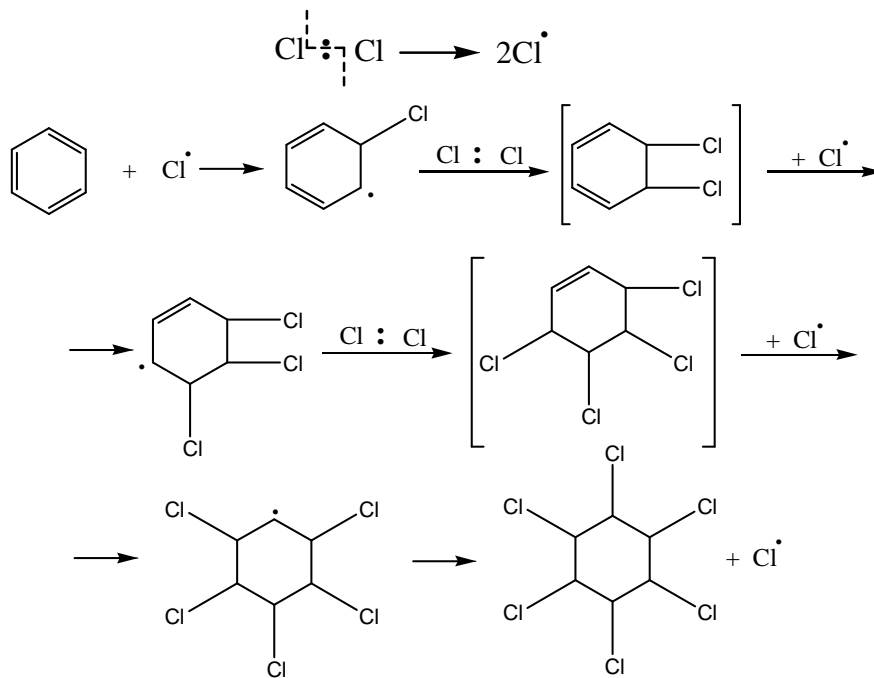
Khi cho clo đi qua benzen đựng nóng ở nhiệt độ 40÷50⁰C hoặc cho hơi brom đi qua benzen sôi có ánh sáng mặt trời trực tiếp chiếu sáng hoặc dùng đèn thạch anh phát tia tử ngoại chiếu vào hỗn hợp phản ứng, sẽ xảy ra phản ứng cộng sáu nguyên tử halogen vào nhân benzen. Ví dụ:



Sản phẩm cộng tạo thành là một hỗn hợp phức tạp của nhiều đồng phân lập thể.

Về mặt lý thuyết, hỗn hợp đó gồm 8 đồng phân khác nhau. Trong thực tế, dần dần người ta đã tách được đầy đủ cả 8 đồng phân đó.

Cơ chế của phản ứng cộng halogen vào nhân thơm được trình bày như sau: khác với trường hợp phản ứng thế halogen vào nhân thơm trong điều kiện có halogenua kim loại xúc tác xảy ra theo cơ chế electrophin, ở đây trong điều kiện có ánh sáng xúc tác, phản ứng cộng halogen vào nhân thơm xảy ra theo cơ chế gốc:

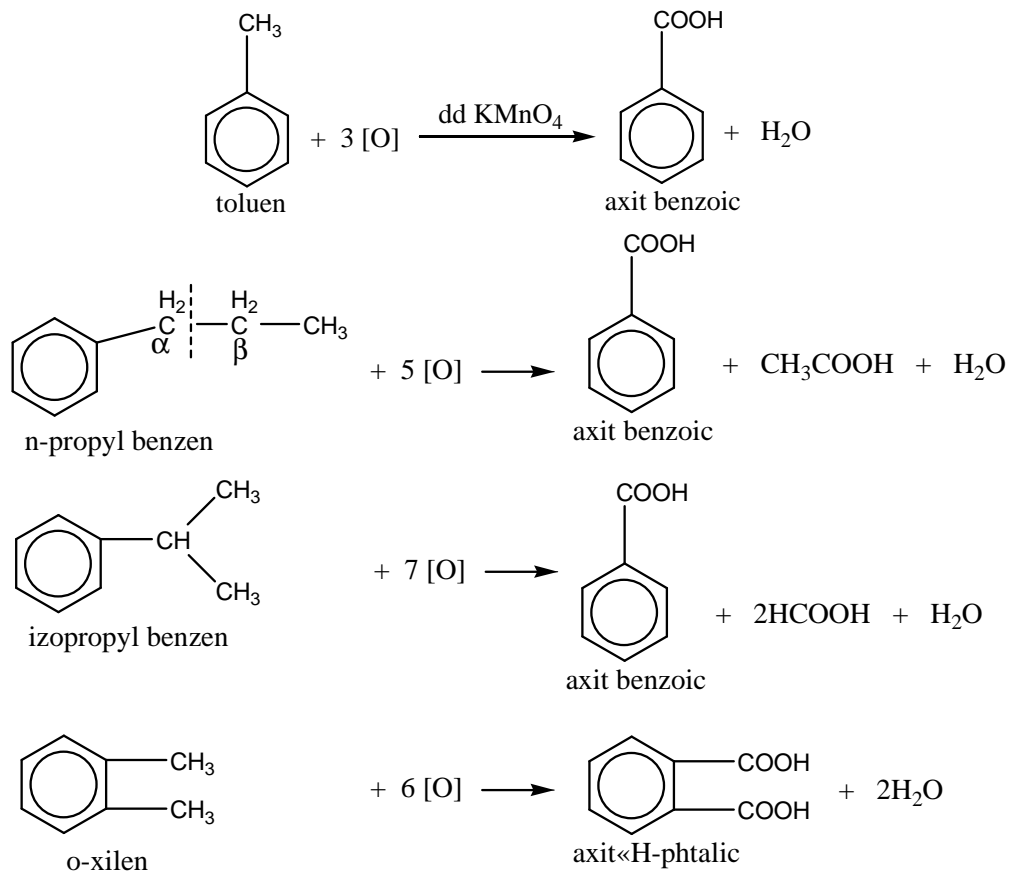


C) Phản ứng oxi hóa

Trong điều kiện thường, nhân benzen tỏ ra hết sức bền vững đối với tác dụng của các chất oxi hoá, ngay cả những chất oxi hoá mạnh như kali pemanganat, axit cromic v.v... Chỉ trong điều kiện rất mãnh liệt, nhân benzen mới bị oxi hoá cho nhiều sản phẩm khác nhau.

Đó là điều khác biệt nhất để phân biệt hydrocarbon thơm với các hợp chất thông thường mang nối đôi.

Tác dụng của chất oxi hoá mạnh với các đồng đẳng của benzen thì nhân benzen bền vững hơn mạch nhánh (các gốc ankyl). Kết quả của sự oxi hoá là dù mạch nhánh dài hay ngắn thế nào chúng đều bị tách ra khỏi nhân benzen, chỉ nguyên tử carbon gần nhân benzen nhất (carbon α) là còn tồn tại và biến thành nhóm cacboxyl cho axit cacboxylic thơm. Phản ứng này dùng để xác định số mạch nhánh và vị trí của chúng trong nhân benzen. Khi có một nhánh ta được axit benzoic, nếu có hai nhánh ta được axit dicacboxylic thơm (ortho, meta, para):



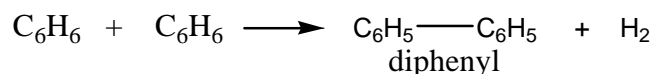
3.1.7. Aren loại benzen tiêu biểu: Benzen

Ngoài các phương pháp chung điều chế các hydrocarbon thơm nói trên, benzen còn có thể tổng hợp từ khí axetylen (phương pháp Bectolo).

Benzen là một chất lỏng, không màu, linh động, có chiết suất cao, có mùi thơm đặc biệt. Điểm sôi của benzen là $80,4^{\circ}\text{C}$, điểm đông đặc là $5,4^{\circ}\text{C}$.

Benzen không tan trong nước nhưng tan trong rượu, ete, dầu hoả. Benzen hoà tan được nhiều chất nhựa, mỡ, lưu huỳnh và nhiều chất khác không tan trong nước. Do đó, benzen là một dung môi rất thông dụng.

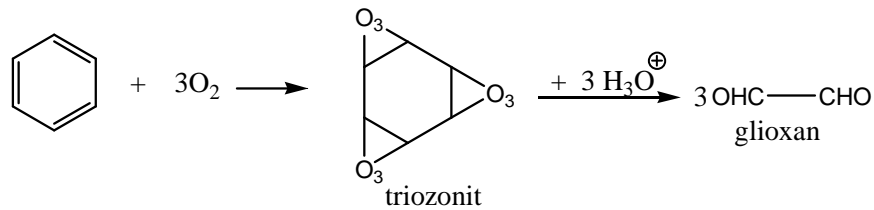
Về hoá tính, ngoài những tính chất chung của hydrocarbon thơm, dưới tác dụng của nhiệt độ cao ($500\div 600^{\circ}\text{C}$) và có xúc tác kim loại như chì, sắt, benzen biến thành diphenyl và giải phóng hidro:



Khử benzen bằng photpho và axit iot hidric sẽ được metylxyclopentan do sự đồng phân hoá sản phẩm trung gian là xyclohexan. Tuy nhiên, khi khử benzen ở tương hơi trên xúc tác platin hoặc paladi hoặc trên niken ở $150\div 200^{\circ}\text{C}$ sẽ thu được xiclohexan. Phản ứng này thuận nghịch và ở 300°C , xiclohexan bị tách hhi cho lại benzen.

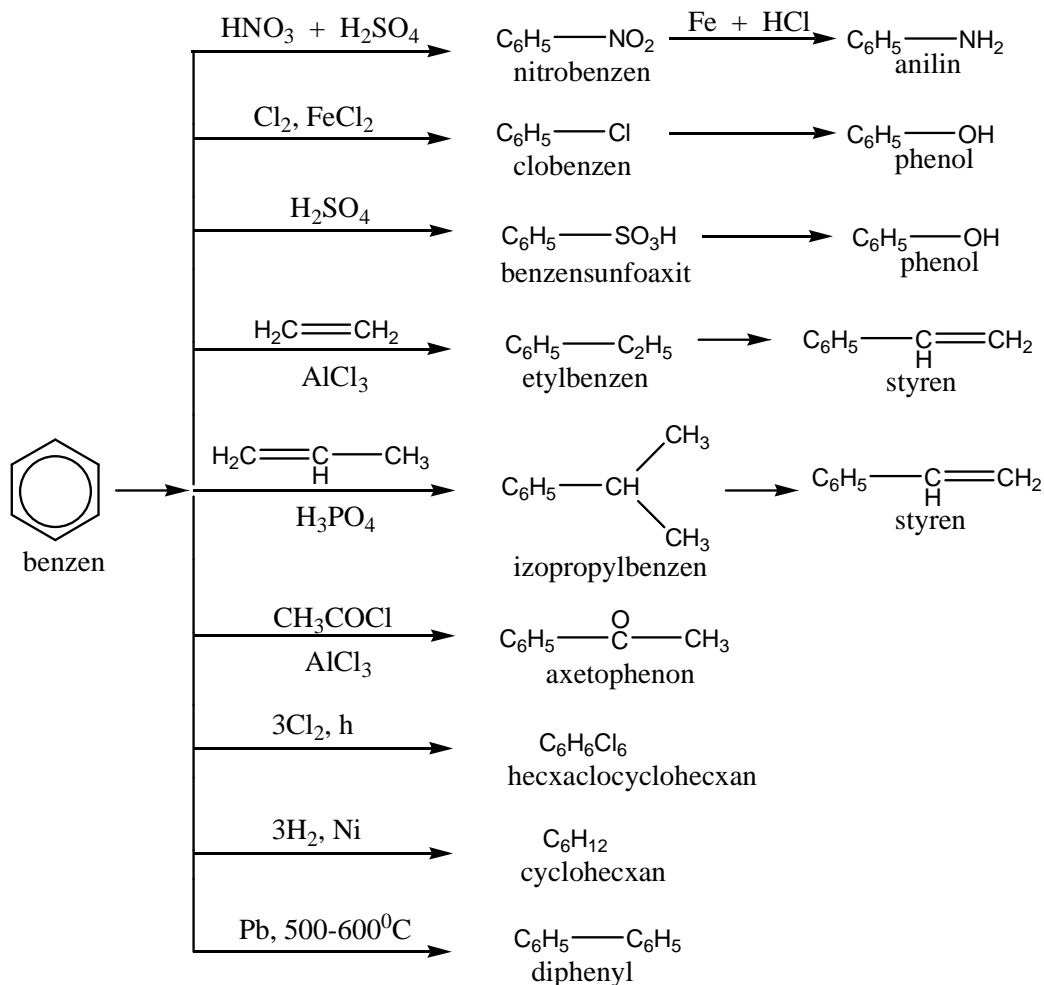
Đối với các chất oxi hoá mạnh, vòng benzen rất bền vững. Với hidro peoxit, bình thường không có phản ứng nhưng nếu có thêm một ít FeO, phản ứng sẽ xảy ra mãnh liệt tạo thành các phenol, pirocatechol và các sản phẩm oxi hoá xa hơn. Đặc biệt,

benzen có thể tác dụng với ozon tạo thành triozonit và khi thuỷ phân cho ba phân tử glioxal:



Benzen chủ yếu được dùng để điều chế nitrobenzen, anilin, clobenzen, phenol, etylbenzen, izopropylbenzen, stiren v.v... Vì vậy, nó là một nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp phẩm nhuộm anilin, dược phẩm, trong việc sản xuất cao sunfuric tổng hợp và chất dẻo, trong việc sản xuất các chất phụ gia để nâng cao chỉ số octan đối với nhiên liệu động cơ ô tô và máy bay.

Những tích chất hoá học và hướng ứng dụng chính của benzen có thể tóm tắt trong sơ đồ sau:



3.2. Các aren khác và các hợp chất thơm không có vòng benzen

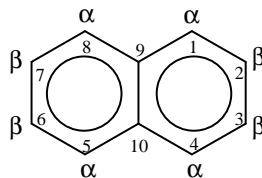
3.2.1. Hidrocacbon thơm nhiều nhân

Hai vòng thơm có hai nguyên tử chung gọi là vòng ngưng tụ. Hidrocacbon thơm ngưng tụ tiêu biểu nhất là naphtalen, antraxen, phenantren. Cả ba hidrocacbon này đều

được tách từ nhựa than đá, hàm lượng naphtalen trong nhựa than đá là 5% vượt các cấu tử khác.

1) Naphtalen

Trong công thức cấu tạo, các vị trí được đánh dấu như sau:

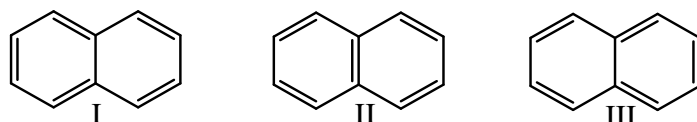


a) Cấu trúc phân tử

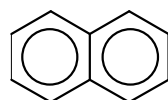
Naphtalen được xem như là hợp chất thơm vì tính chất của nó giống benzen. Với công thức $C_{10}H_8$, naphtalen có thể tồn tại mức độ chưa no lớn nhưng nó lại bền với các phản ứng cộng, phản ứng điển hình của nó là thế electrophin.

Về mặt lý thuyết, naphtalen có cấu trúc của một hợp chất thơm, nó có cấu tạo vòng phẳng với cấu trúc cho phép tạo những đám mây electron π gồm 10 electron (mạng thơm). Những electron π này tạo những đám mây xen phủ trên và dưới mặt phẳng chứa 10 nguyên tử cacbon. Mỗi nguyên tử cacbon liên kết với ba nguyên tử khác bằng liên kết σ .

Theo phương pháp liên kết hoá trị, naphtalen được xem như là lai hoá của ba cấu trúc I, II, III.



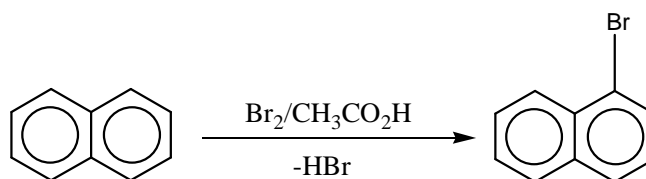
Để thuận tiện, có thể biểu diễn naphtalen ở dạng cấu trúc IV



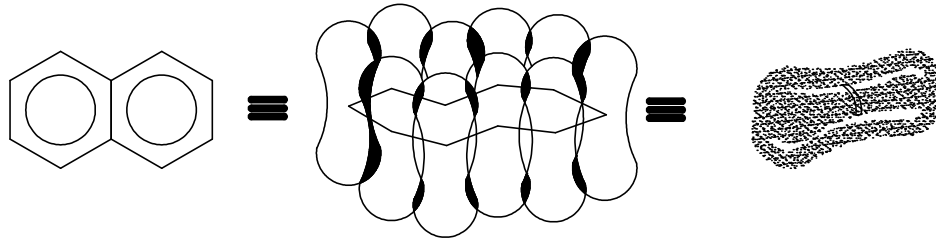
b) Tính chất hoá học

* Sự thế electrophin.

Naphtalen cho sản phẩm với nhóm thế ở vị trí 1 hay α . Ví dụ khi brom hoá naphtalen.

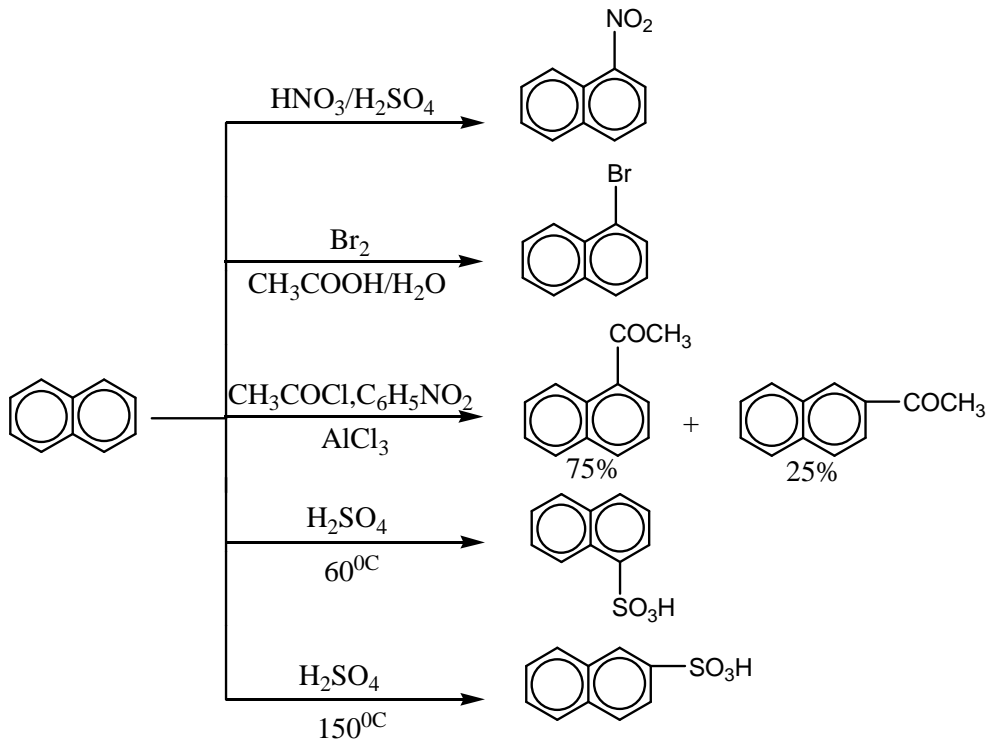


Để giải thích sự định hướng, ta xét cấu trúc của phức σ . Giả sử, tác nhân thế vào vị trí một và hai:



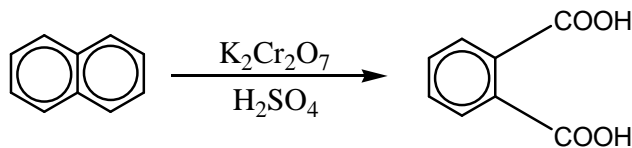
Ta thấy rằng, sự thế vào C₁ sẽ có số cấu trúc có chứa vòng benzen lớn hơn thế vào C₂.

Sơ đồ tổng hợp một vài dẫn xuất của naphtalen.

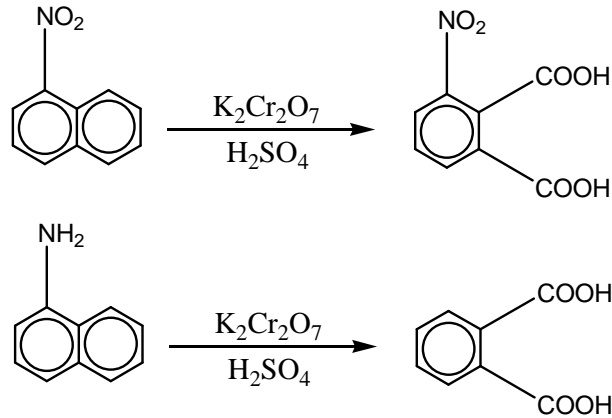


* Phản ứng oxy hoá.

Thông thường hợp chất thơm nhiều nhân có khả năng phản ứng cao hơn benzen. Điều này được giải thích bởi năng lượng ổn định của hệ ngưng tụ thấp hơn của một vòng:

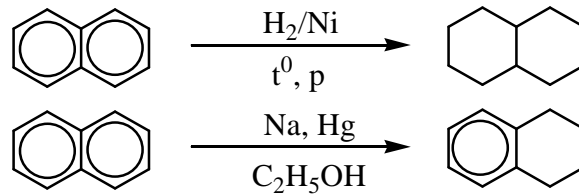


Nếu trong phân tử naphtalen có nhóm thế thì vòng nào được hoạt hoá hơn sẽ bị oxy hoá:



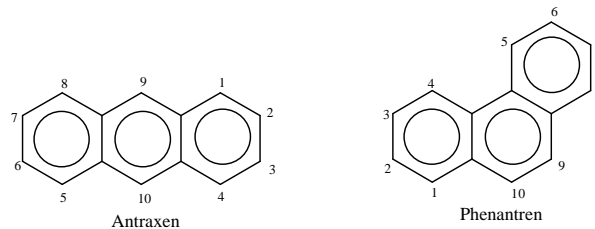
* Phản ứng khử.

Cũng như benzen, sự khử naphtalen có mặt xúc tác chỉ xảy ra trong những điều kiện nghiêm ngặt. Sự khử từng phần naphtalen đến tetralin có thể đạt được bằng tác dụng của hỗn hống natri trong etanol.



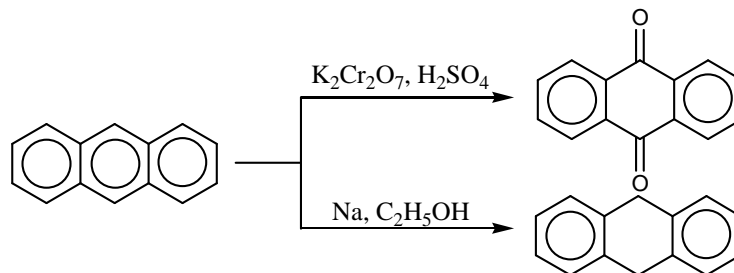
2) Antraxen và phenantren

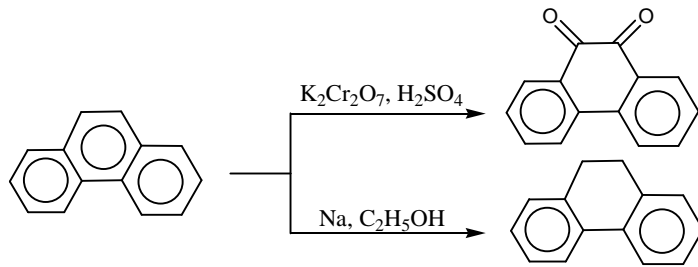
Trong phân tử antraxen và phenantren, các vị trí được đánh số như sau:



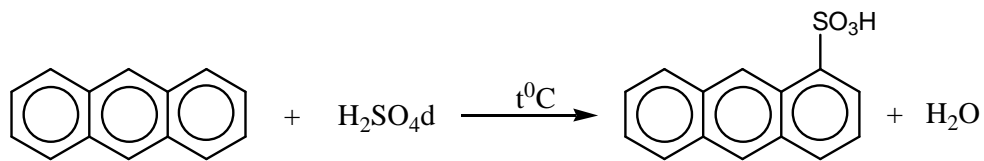
Antraxen và phenantren có một số tính chất hoá học như sau:

-Antraxen và phenantren kém bền đối với phản ứng oxi hoá - khử so với naphtalen. Cả hai hợp chất trên đều bị oxy hoá đến 9,10-quinon và bị khử đến 9,10-dihidro:

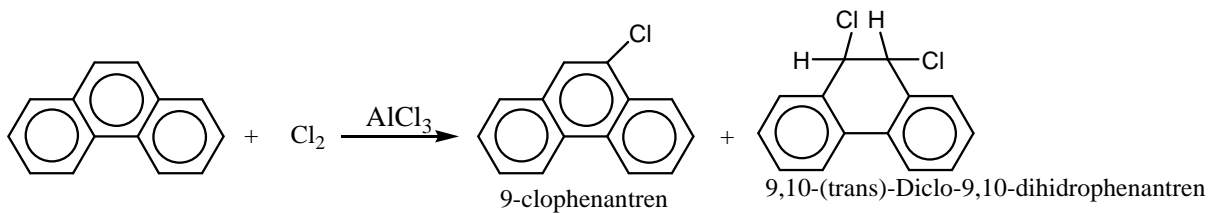




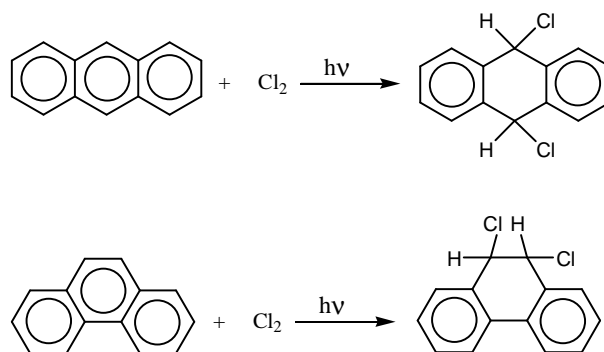
Antraxen và phenantren cùng tham gia phản ứng thế electrophin nhưng nó không có ý nghĩa về mặt tổng hợp vì sản phẩm tạo thành hoặc là hỗn hợp hoặc là bị thế nhiều lần. Ví dụ ở vị trí số 1 của antraxen tham gia phản ứng thế dễ dàng:



Phenantren phản ứng với clo (hoặc brom) khi có mặt AlCl_3 cho sản phẩm thế ở vị trí số 9 hoặc 10 kèm theo sản phẩm cộng do phức σ cộng Cl^- bên cạnh việc tách H^+



Antraxen và phenantren còn tham gia phản ứng cộng clo hoặc brom dưới tác dụng của ánh sáng cho 9,10-dihalogen-9,10-dihydroaren:

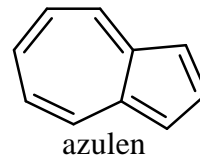
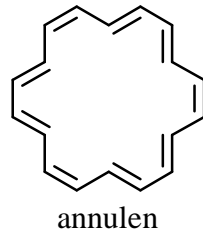


3.2.2. Hợp chất thơm không chứa vòng benzen

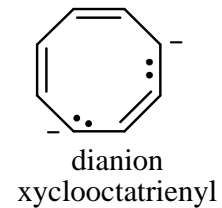
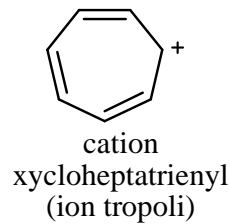
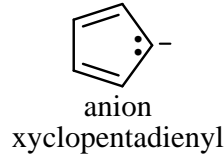
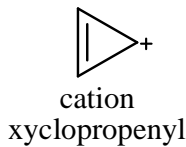
1) Một số hợp chất thơm không chứa vòng benzen

Ngoài các hợp chất thơm chứa vòng benzen, người ta còn nhận thấy nhiều hợp chất vòng khác và ion vòng khác có những đặc điểm của hợp chất thơm.

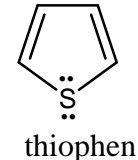
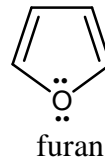
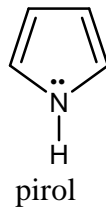
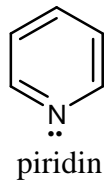
a) Các hợp chất thơm



b) Các ion thơm



c) Các hợp chất dị vòng thơm

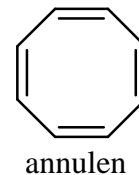
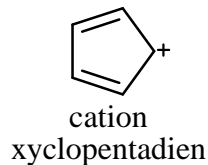
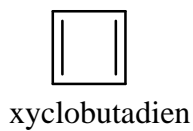


2) Hợp chất phản thơm và không thơm

a) Hợp chất phản thơm

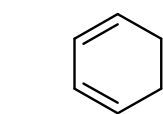
Hợp chất phản thơm là hợp chất thoả mãn ba tiêu chuẩn đầu của hợp chất thơm và không đạt tiêu chuẩn thứ tư: sự giải toả electron π trong vòng dẫn tới việc giảm năng lượng electron.

Các hợp chất annulen có $4n$ electron π phần lớn thuộc loại phản thơm như A, B và C nếu C phẳng (nhưng thực tế C không phẳng)

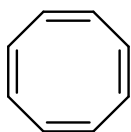


b) Hợp chất không thơm

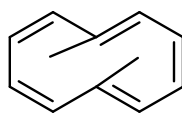
Hợp chất không thơm là những hợp chất vi phạm một trong ba tiêu chuẩn đầu của hợp chất thơm. Đó là các hợp chất có nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 trong vòng, các hợp chất annulen có $4n$ electron π và các hợp chất annulen có $4n+2$ electron π nhưng không phẳng như các hợp chất sau:



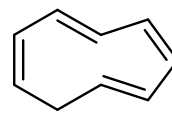
xyclohexadien-1,3



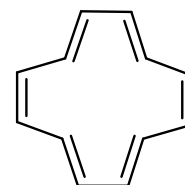
annulen



ditrans-annulen



xyclononatetraen



annulen

A có hai nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , B có cấu dạng thuyền, C có $4n+2$ electron π nhưng có hai nguyên tử hidro hướng vào phía trong vòng nên đẩy nhau làm phân tử không thẳng. D có một nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 , E có $4n$ electron π và không phẳng. Tất cả các hợp chất không tham gia phản ứng như các polien.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu 1. Hãy nêu đặc điểm cấu tạo của vòng benzen. Benzen có tính chất thơm điển hình, đó là những tính chất nào?

Câu 2. Hãy trình bày cơ chế phản ứng electron, hiệu ứng nhóm thế và quy tắt thế trong vòng benzen, giải thích?

Câu 3. Tính chất không no của vòng benzen cũng biểu hiện tính chất bền của vòng? Các phản ứng nào biểu hiện tính chất đó?

Câu 4. Vị trí α của ankylbenzen có khả năng phản ứng đặc biệt gì? Hãy giải thích phản ứng thế halogen ở vị trí benzylic bằng thuyết cộng hưởng?

Câu 5. Hãy giải thích tại sao ở naphthalen khả năng thế vào vị trí $\alpha > \beta$? Trình bày khả năng phản ứng đặc biệt ở vị trí 9 và 10 của antraxen và phenantren?

Câu 6. Từ benzen, metan và các hợp chất vô cơ cần thiết, hãy viết các phương trình phản ứng tổng hợp ra các hợp chất sau:

- 2,6-dibrom-4-nitrotoluen
- Axit 2-nitro-4-brombenzoic

Câu 7. Hãy suy ra công thức cấu tạo của hai hidrocarbon A và B có cùng công thức phân tử C_9H_{12} . Biết khi oxy hóa A thu được axit benzoic còn B thu được axit terephthalic p-HOOC- C_6H_4 -COOH.

Câu 8. Hai hidrocarbon A và B có cùng công thức phân tử C_6H_6 . Hidrocarbon A làm mất màu nhanh dung dịch nước brom và dung dịch kali permanganat. Hidrocarbon B không phản ứng được với hai dung dịch trên. Cả A và B đều không phản ứng được với bạc nitrat trong dung dịch amoniac.

Xác định công thức cấu tạo của A và B.

Câu 9. a) Trình bày đặc điểm cấu tạo của naphthalen. Có bao nhiêu đồng phân đối với dẫn xuất thế một lần của naphthalen.

b) Từ naphthalen, hãy điều chế ra:

- 4-brom-1-nitronaphthalen
- 5-brom-1-nitronaphthalen

Câu 10. Hidrocarbon A có công thức phân tử C_8H_{10} . B có công thức phân tử $C_{10}H_8$. Khi oxy hóa A và B bằng oxi không khí có xúc tác V_2O_5 ở $400^{\circ}C$ đều cho anhidric phtalic.

Xác định cấu tạo của A và B.

Câu 11. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất đã cho dưới đây để thỏa mãn các điều kiện sau:

- a) C_8H_{10} khi nitro hóa chỉ cho một dẫn xuất mononitro
- b) $C_6H_3Br_3$ khi nitro hóa cho ba dẫn xuất mononitro.
- c) $C_6H_3Cl_3$ khi nitro hóa chỉ cho một dẫn xuất mononitro

Câu 12. Một hợp chất hữu cơ A có công thức phân tử C_8H_6 làm mất màu nước brom, phản ứng với oxit bạc trong NH_4OH cho kết tủa, khi oxy hóa thu được một trong các sản phẩm là axit benzoic.

Viết công thức cấu tạo của A.

CHƯƠNG 4. HIDROCACBON THIÊN NHIÊN

4.1. Dầu mỏ

4.1.1. Nguồn gốc của dầu mỏ

Dầu mỏ là một chất lỏng, sánh, có trong lòng đất có màu từ nâu sẫm đến đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước, không tan trong nước và cháy được. Thành phần chủ yếu của dầu mỏ là hỗn hợp các ankan, xicloankan và aren. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ dẫn xuất chứa oxi, lưu huỳnh và nitơ.

Dầu lửa và khí đốt đã được con người biết đến từ hàng nghìn năm trước. Sáu nghìn năm trước đây, nghề dầu lửa và nhựa đường đã tồn tại trên bờ sông Orat, vào thời đại đó, sự phát hiện ra dầu lửa, sự thoát ra của khí đốt có lẽ đã là lý do thờ phụng của thần lửa huyền bí. Nhưng chỉ đến giữa thế kỷ XIX, khi đã xuất hiện kỹ thuật khoan dầu và các loại động cơ đốt trong, người ta mới nói đến dầu lửa như một nguồn năng lượng. Cũng từ thời gian này, việc nghiên cứu thăm dò dầu mỏ và khí đốt phát triển mạnh. Những năm 20 -30 của thế kỷ XX, việc khai thác dầu lửa được tiến hành rầm rộ. Việc xử lý khí đốt được chú ý muộn hơn, vì vậy công nghiệp khí đốt đến năm 40 của thế kỷ XX mới được tích cực giải quyết.

Cho đến nay, vấn đề nguồn gốc dầu mỏ vẫn chưa được giải thích một cách thoả đáng. Các giả thuyết về nguồn gốc dầu mỏ được hình thành trên hai hướng: nguồn gốc vô cơ và nguồn gốc hữu cơ. Một số nhà bác học tiếp tục các công trình theo hướng vô cơ như thuyết cacbon kim loại của Mendeleev (1877), thế nhưng chính ông cũng thừa nhận dầu mỏ Baku thuộc nguồn gốc hữu cơ. Hiện nay, đa số các nhà khoa học đều cho rằng dầu mỏ có nguồn gốc hữu cơ. Thuyết này dựa trên cơ sở nhiều kim loại dầu mỏ có chứa chất của nitơ như clorophin, hemin cũng như các hidrocarbon hoạt động quang học. Điều này chứng tỏ dầu lửa không thể chịu tác dụng của nhiệt độ trên 250⁰C.

Như vậy, dầu mỏ được tạo thành từ động vật hoặc thực vật tích lũy lâu ngày nằm sâu dưới đáy đại dương, đầm hồ ở dạng bùn và chịu tác dụng của vi khuẩn trong điều kiện thiếu không khí.

Hội nghị Quốc tế về Hoá dầu ở Matxcova năm 1958 cũng phải công nhận sự song song tồn tại của hai giả thuyết vô cơ và hữu cơ về nguồn gốc dầu mỏ.

4.1.2. Thành phần và phân loại dầu mỏ

1) Thành phần

a) Thành phần nguyên tố

Thành phần nguyên tố của dầu mỏ như sau:

Cacbon: 82÷87%, nitơ: 0,01÷2%, oxi từ 0,01÷7%, ngoài ra còn có một số nguyên tố khác chiếm hàm lượng không đáng kể.

b) Các chất hoá học

Dầu mỏ là hỗn hợp phức tạp các chất hữu cơ. Thành phần của nó thay đổi phụ thuộc vào nguồn gốc và địa chất của từng vùng, song đều cấu thành từ hai loại hợp chất chính: hợp chất Hidrocarbon và hợp chất không thuộc loại hidrocarbon có chứa các nguyên tố oxy, lưu huỳnh, nitơ, trong đó các hợp chất hidrocarbon là chủ yếu và quan trọng nhất của dầu mỏ.

- Các hợp chất hidrocarbon trong dầu mỏ gồm:
 - Hidrocarbon loại parafin
 - Hidrocarbon loại mạch vòng (xicloankan hay naphen).

- Hidrocarbon loại thơm (aren đơn vòng hoặc đa vòng ngưng tụ).
- Hidrocarbon loại hỗn tạp naphten thơm.

Trong dầu mỏ không có aken và ankin. Bằng các phương pháp phân tích hiện đại, cho đến nay đã phát hiện được khoảng 425 hidrocarbon trong dầu mỏ.

- Các hợp chất không thuộc loại hidrocarbon trong dầu mỏ gồm:
 - Các hợp chất chứa lưu huỳnh như: mecaptan, sunfua, thiophen
 - Những hợp chất chứa oxy như axit, phenol, xeton, este, lacton .
 - Các hợp chất chứa nitơ thuộc loại piridin, quinolin, isoquinolin, các chất có 4 nguyên tử nitơ thuộc nhóm porphirin dưới dạng phức chất với V hoặc Ni.
- Nhựa và atphan:
 - Các chất nhựa là những chất lỏng nhớt, quánh, màu nâu đen. Về cấu trúc, trong phân tử nhựa đường có chứa những hệ đa vòng ngưng tụ trong đó có bộ phận là vòng thơm, bộ phận là vòng naphten. Những hệ vòng ngưng tụ có mang các nhánh bao quanh, liên kết với nhau qua các dị tố (S,O).
 - Atphan là hợp chất rắn của dầu mỏ có màu nâu thẫm hoặc đen, đó là các sản phẩm ngưng tụ oxi hoá và trùng hợp hóa các hidrocarbon thơm cao. Tỷ lệ cacbon/hidro trong atphan khá lớn, chứng tỏ mức độ ngưng tụ rất cao. Khối lượng phân tử từ 2500-3500. Atphan được kết tủa từ mazut.

2) Phân loại

Có nhiều cách phân loại dầu mỏ.

a) Phân loại dựa trên cơ sở tỷ khối

- Loại dầu nhẹ, tỷ khối $d_{15}^{15} \leq 0,828$.
- Loại dầu trung bình, tỷ khối $d_{15}^{15} = 0,829-0,884$. Dầu mỏ Bạch Hổ Việt Nam thuộc loại này.
- Loại dầu nặng, tỷ khối $d_{15}^{15} \geq 0,885$

b) Phân loại theo thành phần hoá học

Theo thành phần trội hơn, người ta phân ra các loại dầu :

- Dầu parafin có thành phần parafin trên 61% như dầu Cận Đông, Nam Bocneo, Việt Nam, Grozơni (Liên Xô cũ).
- Dầu naphten có thành phần xicloparafin khoảng từ 61 đến 76%.
- Dầu aren có thành phần hidrocarbon thơm khoảng 40% như ở Bocneo.
- Dầu atphan, loại dầu có nhiều hợp chất chứa oxi và khi chế biến nó bị nhựa hoá nhiều.

4.1.3. Hoá học của quá trình chế biến dầu mỏ

1) Xử lý ban đầu và chế biến sơ cấp

a) Giai đoạn xử lý ban đầu chuyển dầu thô thành dầu gốc

Trước khi đưa vào chế biến sơ cấp, dầu mỏ được xử lý ban đầu, khử nước, phá huỷ nhũ nước bằng cách đun nóng đến $50-160^{\circ}\text{C}$ dưới áp suất $5-10$ atm, dùng các chất hoạt động bề mặt, chất phá huỷ nhũ tương. Khi khử nước, các muối clorua vẫn còn hoà tan trong dầu nên phải dùng các thiết bị khử muối bằng điện. Sau khi tách nước và các tạp chất ta được dầu gốc để đưa vào chế biến sơ cấp.

b) Giai đoạn chế biến sơ cấp

Chế biến sơ cấp là giai đoạn chưng cất đầu mỏ bằng nhiệt để thu các phân đoạn dầu mỏ khác nhau. Quá trình chưng cất được tiến hành trong các tháp hình ống hoạt động liên tục theo nguyên tắc chưng cất phân đoạn. Những phân đoạn tách được có thể được sử dụng trực tiếp để chế biến thành các sản phẩm tương ứng: phân đoạn xăng được sử dụng để sản xuất xăng ô tô hoặc máy bay, phân đoạn dầu hoả để sản xuất nhiên liệu cho động cơ phản lực hoặc dầu hoả dân dụng, phân đoạn dầu diezen để sản xuất các loại dầu nhờn, phân đoạn mazut để sản xuất các loại dầu nhờn. Phần cặn mazut (500°C) còn lại chiếm khoảng 30 ÷ 45% dầu thô để sản xuất parafin, atphan. Quá trình chưng cất phân đoạn dầu mỏ thu được các phân đoạn được ghi ở bảng sau:

Các sản phẩm dầu mỏ thu được khi chưng cất

Các sản phẩm	Nhiệt độ sôi, °C	Số nguyên tử C
Khí dầu mỏ	dưới 20	C ₁ ÷ C ₄
Ete dầu hoả	20 ÷ 60	C ₅ ÷ C ₆
Xăng	40 ÷ 250	C ₅ ÷ C ₁₄
Dầu hoả	170 ÷ 270	C ₁₀ ÷ C ₁₅
Dầu diezen	220 ÷ 360	C ₁₂ ÷ C ₂₀
Mazut, cặn mazut	từ 360 trở lên	C ₂₀ ÷ C ₆₀

2) Nhiên liệu

a) Phân đoạn xăng

Xăng là nhiên liệu dùng cho động cơ đốt trong có bộ chế hoà khí. Yêu cầu quan trọng là cháy đều đặn và không bị kích nổ.

- Nguyên nhân của hiện tượng kích nổ có liên quan đến cấu tạo của hydrocarbon trong xăng. Bởi vì các hydrocarbon dưới tác dụng nhiệt của xi lanh sẽ bị oxi hoá do oxi của không khí tạo thành các hidro peoxit (R—OOH). Hợp chất này không bền, rất dễ bị phân huỷ thành các gốc tự do, tạo điều kiện để phát triển nhanh phản ứng cháy, làm tăng đột ngột áp suất và kích nổ trước khi được đánh lửa. Nghiên cứu hiện tượng này cho thấy, các hydrocarbon không nhánh (n-parafin) rất dễ tạo các peoxit. Các naphten và olefin nằm ở trung gian, các hydrocarbon thơm và các hydrocarbon có nhánh có khả năng chống kích nổ tốt. Bởi vậy, khi sử dụng xăng cần phải quan tâm tới tính chống kích nổ của xăng.

- Chỉ số octan: tính chống kích nổ được đặc trưng bằng chỉ số octan. Về trị số nó được biểu thị bằng % thể tích của izooctan (2,2,4-trimethylpentan) trong hỗn hợp với n-heptan. Thực tế cho thấy izooctan chống kích nổ tốt nhất, được quy ước là 100, còn n-heptan là kém nhất có chỉ số là 0. Như vậy, một loại xăng có khả năng chống kích nổ tương đương với hỗn hợp gồm 70% izooctan và 30% n-heptan thì có chỉ số octan là 70.

Xăng thu được từ phân đoạn chưng cất trực tiếp dầu mỏ có chỉ số octan thấp vì có nhiều parafin và naphten, có rất ít hydrocarbon thơm và izoparafin.

- Để nâng cao chỉ số octan của xăng, người ta phải dùng thêm các xăng cracking nhiệt và cracking xúc tác hoặc pha thêm vào xăng các cấu tử có chỉ số octan cao hay chống chống kích nổ như rượu etylic, ete diizopropylic, anilin, toluidin và tốt hơn là chì tetraetyl (C₂H₅)₄Pb. Chì tetraetyl chống kích nổ hiệu quả nhất vì chỉ cần thêm vào xăng 0,5% khối lượng là đã làm tăng chỉ số octan lên 12 ÷ 20 đơn vị. Song tính độc của chì cũng cần phải lưu ý. Người ta phải pha màu đỏ hoặc xanh vào xăng để nhận biết và đề phòng. Hiện nay, đã cấm sản xuất và sử dụng các loại xăng có chì, thay vào

đó là các loại xăng pha các chất có chỉ số octan cao hơn như các parafin phân nhánh, hidrocarbon thơm, ancol, etc.

b) Phân đoạn dầu hoả

Phân đoạn dầu hoả được sử dụng làm nhiên liệu cho các động cơ máy bay phản lực và làm nhiên liệu sinh hoạt (dầu hoả).

Năng suất toả nhiệt và hiệu quả cháy lớn là tiêu chuẩn rất quan trọng và cơ bản để đánh giá chất lượng nhiên liệu phản lực. Năng suất toả nhiệt phụ thuộc vào hàm lượng hidro và tỷ số C/H của phân tử, song ít phụ thuộc vào khối lượng phân tử. Vì vậy, các anken và cycloankan có năng suất toả nhiệt dao động trong một giới hạn hẹp (gần bằng nhau). Các hidrocarbon thơm, khi tăng khối lượng phân tử thì năng suất toả nhiệt tăng, còn đối với các ankan thì ngược lại. Tiêu chuẩn quy định, năng suất toả nhiệt của nhiên liệu phản lực không được dưới 10250 kcal/kg.

Về mặt hiệu quả cháy (cháy hoàn toàn), kinh nghiệm cho thấy nhiên liệu có nhiều hidrocarbon thơm thường rất kém. Như vậy, để thoả mãn được những yêu cầu trên chỉ có hỗn hợp hidrocarbon parafin mạch nhánh và các naphtenic có nhánh ankyl là thích hợp nhất.

Ví dụ, thành phần của nhiên liệu phản lực của Liên Xô cũ như sau:

- Giới hạn sôi 155 - 271⁰C.
- Thành phần: hidrocarbon thơm 19,4%, naphten có nhánh 38,2%, parafin có nhánh 41,4%, olefin 1,0%.

Để nâng cao khả năng bốc cháy của nhiên liệu phản lực, khi sử dụng người ta thường cho thêm vào nhôm bohidrua $Al(BH_4)_3$.

Đối với dầu hoả thấp đèn và bếp: dầu hoả thường lấy ở phân đoạn trong khoảng nhiệt độ từ 170 ÷ 270⁰C gồm từ C_{10} ÷ C_{15} . Yêu cầu dầu phải dễ dàng lên theo bậc, ngọn lửa sáng, không khói và tàn. Các hidrocarbon thơm hai vòng ngưng tụ, hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ không đảm bảo yêu cầu chất lượng. Ngược lại, các parafin góp phần nâng cao chất lượng dầu hoả. Chất lượng dầu được đánh giá bằng chiều cao của ngọn lửa không khói tính bằng mm.

c) Phân đoạn dầu diezen

Dầu diezen được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình cracking và nhiệt phân. Đồng thời bản thân nó được trực tiếp sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diezen.

Chỉ số xetan: yêu cầu của nhiên liệu diezen là nhiệt độ tự bốc cháy thấp, thời gian chậm bốc cháy được càng ngắn động cơ làm việc càng tốt. Các hidrocarbon có nhiệt độ tự bốc cháy cao không phù hợp. Các parafin có nhiệt độ tự bốc cháy thấp làm tăng chất lượng của nhiên liệu. n-Xetan $C_{16}H_{34}$ là nhiên liệu lý tưởng cho động cơ diezen nên người ta quy ước lấy xetan làm chuẩn và quy định chỉ số là 100, còn β -metylnaphtalen quy định bằng 0. Để đánh giá chất lượng của nhiên liệu diezen, người ta dùng chỉ số xetan là hàm lượng % (tính theo thể tích) của xetan trong hỗn hợp với β -metylnaphtalen. Một nhiên liệu có chỉ số xetan 80 tức là nó có chất lượng như một nhiên liệu chuẩn có 80% xetan.

3) Các phương pháp chế biến thứ cấp

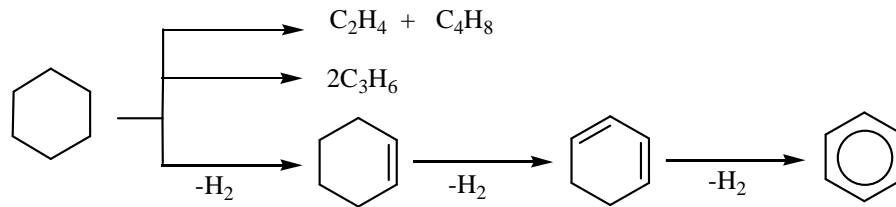
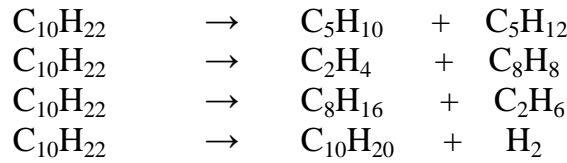
a) Cracking

- Khái niệm: cracking, nghĩa của từ là sự cắt. Về mặt hoá học dầu mỏ là phản ứng phân cắt phân tử hydrocarbon thành các phân tử nhỏ hơn. Về mặt kỹ thuật chế biến dầu mỏ, đây là một phương pháp điều chế xăng từ phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn.

- Có hai phương pháp cracking: cracking nhiệt và cracking xúc tác. Cracking nhiệt tiến hành ở khoảng trên 500⁰C và với áp suất thay đổi từ 10 đến 70 atm. Cracking xúc tác tiến hành ở nhiệt độ khoảng dưới 500⁰C và với áp suất thấp từ 1,0 đến 1,5 atm với xúc tác như A₂O₃.4SiO₂.

- Phản ứng cracking: trong quá trình cracking, các phản ứng hoá học xảy ra phức tạp, thường là phân huỷ, dehidro hoá, vòng hoá, mở vòng.

Ví dụ:



Các sản phẩm tạo ra ở thể khí chiếm từ 10 đến 15%, ở thể lỏng là xăng từ 30 đến 55%, còn lại là chất lỏng nhớt và rắn.

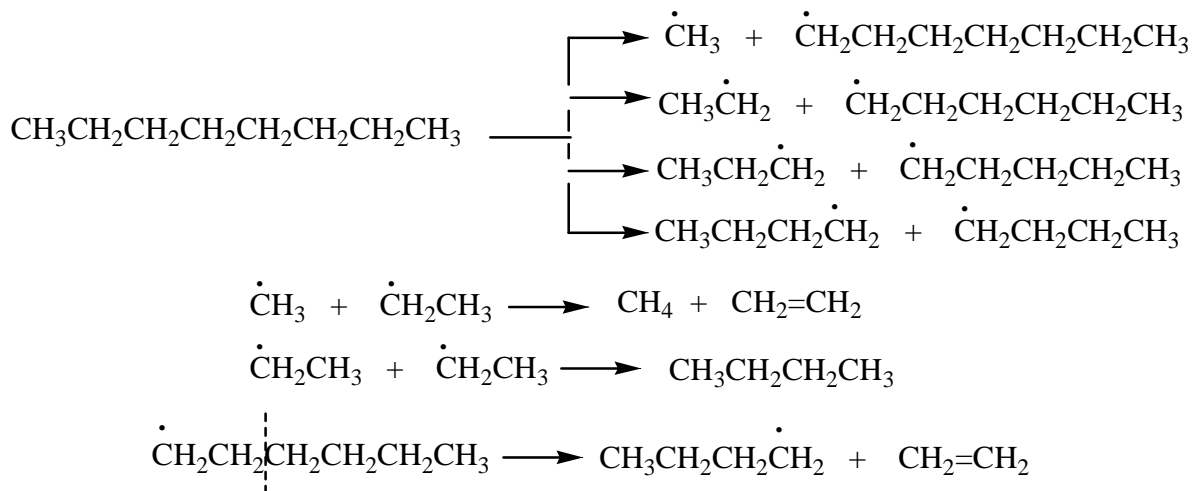
Xăng cracking có chỉ số octan cao nhưng kém ổn định vì chứa nhiều hydrocarbon không no, khi dùng cần phải loại ra.

- Cơ chế phản ứng cracking:

+ Cracking nhiệt:

Cracking nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc. Gốc hình thành do sự cắt liên kết C—C ở các ankan cao thành các gốc tự do nhỏ hơn. Các gốc tự do này biến đổi theo ba cách: gốc này lấy H của gốc kia hình thành một ankan và một anken (phản ứng 1), hoặc hai gốc kết hợp với nhau tạo thành ankan (phản ứng 2) hoặc gốc lớn bị phân cắt β thành etylen và gốc nhỏ hơn rồi gốc này lại chuyển hoá tiếp (phản ứng 3).

Ví dụ với hexan:

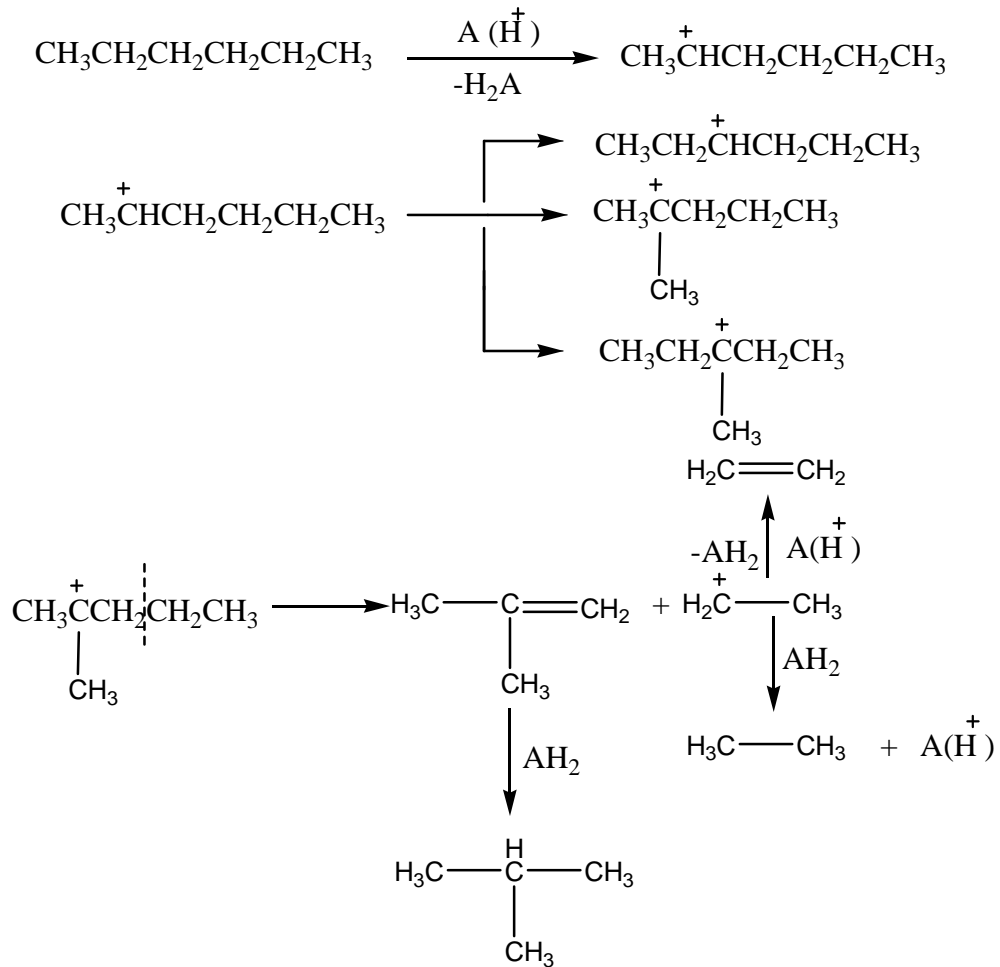


Như vậy, cracking nhiệt tạo ra một lượng lớn metan, etylen, các ankan không phân nhánh nên xăng thu được có chỉ số octan thấp.

+ Cracking xúc tác:

Còn có nhiều ý kiến khác nhau về cơ chế của quá trình cracking xúc tác, song nhiều ý kiến cho rằng phản ứng này xảy ra theo cơ chế ion. Ta lấy ví dụ cracking xúc tác n-ankan. Ion cacboni được tạo thành khi n-ankan tác dụng với trung tâm axit của xúc tác, sau đó là quá trình đồng phân hoá ion cacboni, cuối cùng là sự cắt mạch ở vị trí β của ion và hình thành sản phẩm.

Ví dụ:



Quá trình cracking xúc tác tạo ra các ankan và anken có mạch phân nhánh và mạch không phân nhánh, ngoài ra còn có các quá trình vòng hoá và thơm hoá nên sản phẩm có chỉ số octan cao hơn của sản phẩm cracking nhiệt.

- Hidrocracking: khi cracking nhiệt hoặc xúc tác, ngoài thành phần khí và lỏng còn tạo ra các sản phẩm phân tử lớn nghèo hidro.

Như vậy, để có thể chế biến dầu mỏ thành các loại nhiên liệu dùng cho động cơ mà không còn cặn dầu, cần phải đưa vào quá trình chế biến một lượng hidro từ ngoài vào. Lượng hidro mới đưa vào làm no tất cả các mảnh phân tử bị phân huỷ, dẫn đến hiệu suất sản phẩm lỏng tăng. Thêm vào đó, khi có mặt hidro thì các phản ứng ngưng tụ bị hạn chế. Đối với loại nguyên liệu có nhiều lưu huỳnh thì lưu huỳnh sẽ bị khử và được làm sạch, như vậy lại càng có ý nghĩa.

Thực tế, phương pháp cracking dưới áp suất hidro có hiệu quả cao về mặt lý thuyết cũng như về kinh tế. Song mặt hạn chế của nó là vốn đầu tư lớn gấp 2, 3 lần so với

cracking xúc tác. Phương pháp này dùng để chế biến phân đoạn nặng nhằm thu nhiên liệu cho các lò, nhiên liệu xăng hoặc nguyên liệu cho các quá trình cracking tiếp theo.

b) Nhiệt phân

Nhiệt phân là sự phân huỷ các hidro hoặc phân đoạn của dầu mỏ dưới tác dụng của nhiệt độ trên 650°C trong áp suất thấp (khoảng áp suất của khí quyển). Nhiệt phân cho các sản phẩm khí là các anken và ankan từ C_1 đến C_4 cùng H_2 và sản phẩm lỏng trong đó các hidrocarbon thơm chiếm tới 70%. Từ các phân đoạn sản phẩm khí và lỏng này, người ta sẽ tách được các hoá chất tinh khiết là các chất đầu quan trọng của ngành hoá dầu.

c) Reforming xúc tác

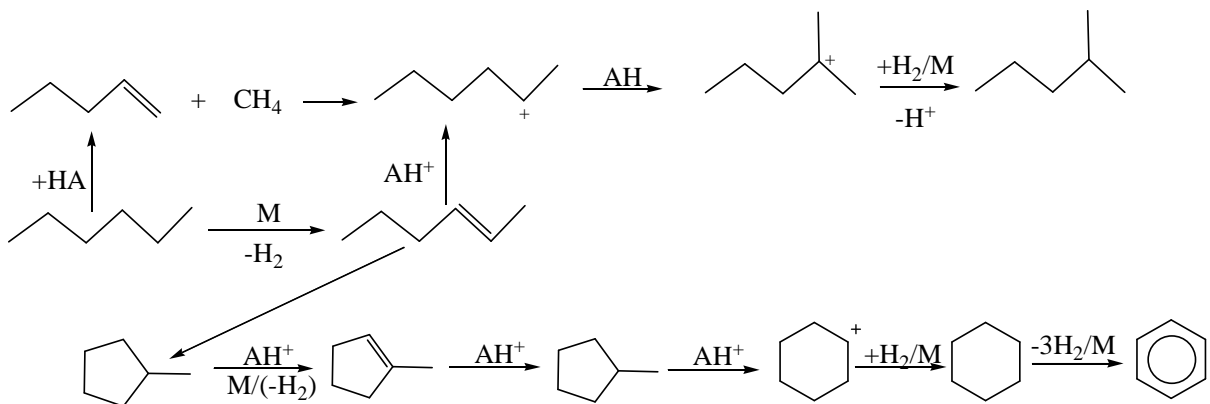
Phương pháp này nhằm làm thay đổi cấu trúc của hidrocarbon theo hướng đồng phân hoá (tăng chỉ số octan) mà không gây ra nhưng thay đổi đáng kể về khối lượng phân tử. Nguyên liệu là các phân đoạn xăng đã chưng cất được. Quá trình tiến hành ở áp suất hidro từ 35 đến 65 atm, nhiệt độ $450 \div 500^{\circ}\text{C}$ trên các xúc tác đa chức năng như Pt, Pd, Ir, Ni hoặc các oxit kim loại gắn trên chất mang là nhôm oxit hoặc nhôm silicat.

Khi dùng hệ xúc tác platin – nhôm oxit ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) người ta gọi là phương pháp platforming.

Chất xúc tác cho reforming phải đảm nhiệm được hai chức năng, hidro hoá, dehydro hoá và đồng phân hoá. Những chất xúc tác này giúp cho phản ứng đồng phân hoá n-ankan thành isoankan, vòng hoá n-ankan thành naphten, dehidro hoá naphten thành hidrocarbon thơm. Thêm vào đó, các hợp chất chứa lưu huỳnh trong xăng bị khử hoá đến H_2S bay đi.

Nói chung, reforming đã làm cho chỉ số octan của xăng tăng lên từ 50 đến 80, với platforming có thể lên đến 90. Mặt khác, sau khi reforming ta cũng thu được một số hidrocarbon thơm cho công nghiệp hoá chất.

Cơ chế phản ứng reforming n-ankan: phản ứng reforming bắt đầu bằng sự dehidro hoá ankan thành anken, sau đó diễn ra theo hai hướng: hướng thứ nhất là đồng phân hoá tạo các anken mạch phân nhánh, hướng thứ hai là vòng hoá rồi thơm hoá. Ví dụ: reforming n-hexan:



Như vậy, từ n-hexan, sau quá trình reforming đã thu được izohexan, metylxiclopentan, xiclohexan và benzen. Tất cả các hợp chất này đều là các cấu tử có chỉ số octan cao từ 80 đến 111 (benzen).

4.1.4. Dầu mỏ ở Việt Nam

1) Tình hình dầu mỏ ở Việt Nam.

Thềm lục địa Việt Nam rộng 1,3 triệu km², đã được chia thành hàng trăm lô, mỗi lô hàng nghìn km² để tìm kiếm, thăm dò dầu khí. Khả năng là có dầu khí suốt dọc thềm lục địa này. Hiện tại, những khảo sát ban đầu cho thấy, vùng triển vọng có dầu tập trung ở thềm lục địa phía nam. Trên đất liền, vùng đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long đang tiếp tục được thăm dò.

Năm 1986, ngọn lửa – tín hiệu đầu tiên khi có dầu bùng cháy trên dàn khoan mỏ Bạch Hổ. Tính đến nay, ba mỏ đã được xác định có dầu là Bạch Hổ, Đại Hùng và Rồng. Sản lượng dầu ở mỏ Bạch Hổ năm 1992 khoảng 5 triệu tấn và tính đến năm 1992 đã sản xuất khoảng 14 triệu tấn dầu thô. Mỏ Rồng và Đại Hùng đã đi vào khai thác. Đây là những mỏ có trữ lượng lớn.

Ngoài liên doanh Việt Xô, tới nay ta đã kí nhiều hợp đồng tìm kiếm, khai thác với hầu hết các công ty dầu khí lớn trên thế giới như Shell, BP (Anh), Total (Pháp), EOE (Anh), Statoil (Na Uy), Petrocanada (Canada), PHP (Úc), Petrofia (Bi), Petronas Carigali (Malaixia), Pedeo (Nam Triều Tiên), AEDC, Indematsu (Nhật Bản)...

Năm 2000, ta đã sản xuất được trên 20 triệu tấn dầu thô, sau năm 2000, sản lượng dầu thô có thể đạt trên 34 triệu tấn. Ngành dầu khí Việt Nam đã chọn phương án và ký hợp đồng thiết kế tổng thể công trình dầu khí với một nhóm các công ty nước ngoài. Đây là việc làm cấp thiết bởi vì hàng ngày trên vùng biển Bạch Hổ phải xả đi 200 ngàn m³ khí đốt có giá trị tương đương 3 ÷ 4 chục ngàn đô la Mỹ. Nhà máy lọc dầu và hoá dầu đang được khẩn trương xây dựng tại Dung Quất (Quảng Ngãi). Theo dự kiến cuối năm 2010 sẽ đưa vào hoạt động.

2) Tiềm năng dầu khí Việt Nam

Bách khoa toàn thư Dầu khí thế giới năm 1994 đã đưa con số có thực về trữ lượng dầu và khí quy đổi của các nước vùng Tây Thái Bình Dương thì Việt Nam đứng hàng thứ 6 (1,9 tỷ thùng, 1 thùng = 150 lit), sau các nước Malaixia (18,5), Indonexia (18), Ostraylia (5,3), Brunay (4,0) và Singapo (3,1), trên Thái Lan và các nước khác.

Dầu khí Việt Nam, căn cứ vào kết quả khảo sát của các công ty nước ngoài, dự kiến trữ lượng tiềm năng có thể từ 5 đến 6 tỷ tấn.

3) Đặc điểm của dầu thô Việt Nam và khả năng chế biến

Trong số các mỏ dầu đang khai thác, sản lượng dầu của hai mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng chiếm 80 đến 90% tổng sản lượng dầu thô của Việt Nam, nên có thể xem dầu thô của hai mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng là tiêu biểu của Việt Nam. Dầu thô Việt Nam có các đặc điểm như sau:

- Dầu thô Việt Nam thuộc họ dầu parafinic, chứa nhiều n-parafin C₁₀ ÷ C₄₀. Trong dầu Đại Hùng có 17,8% parafin còn trong dầu Bạch Hổ có tới 29% parafin làm cho độ đông đặc của dầu hơi cao. Điểm đông đặc của dầu Đại Hùng là 27⁰C, còn của dầu Bạch Hổ là 33⁰C. Do vậy, khó khăn trong việc bốc rót, tồn chứa, truyền dẫn trong đường ống nên phải thêm phụ gia hạ điểm đông. Mặt khác, do hàm lượng n-parafin cao mà dầu thô Việt Nam có chỉ số octan thấp (từ 45 đến 62), nên để sản xuất xăng ta cần phải tiến hành reforming hoặc pha thêm các chất phụ gia để làm tăng chỉ số octan. Việc sản xuất dầu diesel lại thuận lợi vì chỉ số cetan cao (47 đến 65,85, tiêu chuẩn là 45). Về phương diện nhiên liệu dân dụng (dầu hoả), dầu mỏ Việt Nam lại có lợi thế: dầu hoả cho ngọn lửa không khói dài từ 20 đến 30 mm. Phân đoạn làm nhiên liệu cho

phần lực của dầu Bạch Hổ lại không thuận lợi bằng của dầu Đại Hùng vì điểm đông đặc cao: -39°C đối với nhiên liệu lấy từ dầu Bạch Hổ và -47°C đối với nhiên liệu lấy từ dầu Đại Hùng (tiêu chuẩn là $\leq -47^{\circ}\text{C}$).

Dầu mỏ Việt Nam còn có giá trị trong việc sản xuất dầu nhờn, sáp, các hoá chất hữu cơ phục vụ cho nhiều ngành công nghiệp, hàng tiêu dùng.

- Dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu nhẹ vừa phải.

Tỷ khối của dầu thô Việt Nam nằm trong khoảng $0,830 \div 0,850$ (dầu nặng có $d \geq 0,865$, dầu nhẹ có $d \leq 0,830$). Dầu càng nhẹ, tổng hiệu suất các sản phẩm trắng càng cao và dầu càng có giá trị. Dầu thô Việt Nam cho tổng hiệu suất các sản phẩm trắng trong khoảng $50 \div 60\%$.

- Dầu thô Việt Nam là loại dầu sạch, chứa ít các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ, kim loại nặng, chứa ít nhựa và atphan. Các chất bẩn sẽ đầu độc xúc tác, gây cản trở cho quá trình chế biến và làm bẩn các sản phẩm chế biến gây ô nhiễm môi trường.

Dầu thô Việt Nam chứa rất ít lưu huỳnh ($0,03 \div 0,08\%$, tiêu chuẩn dầu sạch là $0,5\%$). Hàm lượng nitơ ở khoảng $0,03 \div 0,04\%$, hàm lượng Vândi khoảng $0,09 \text{ ppm} \div 0,15 \text{ ppm}$, hàm lượng Niken khoảng $2,54 \div 2,64 \text{ ppm}$ (dầu thô Venezuela chứa khoảng 1350 ppm).

Do chứa rất ít chất bẩn như vậy, nên dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu có giá trị cao trên thị trường thế giới. Tuy nhiên, dầu thô Việt Nam có ít nhựa và atphan nên không thể sử dụng để sản xuất nhựa đường (bitum) hoặc than cốc có chất lượng tốt.

4.1.5. Tổng hợp nhiên liệu lỏng

Nhiên liệu tổng hợp có thể thu được bằng cách hidro hoá than đá và những phần còn lại của dầu mỏ cũng như khử cacbon oxit. Phương pháp này được phát triển với những nước không có dầu mỏ nhưng lại giàu về than.

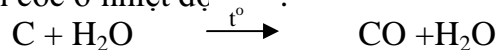
1) Sản xuất nhiên liệu bằng cách hidro hoá thủy phân than đá : hidro hoá phân hủy than là phương pháp quý giá không dùng ở mức độ nghiên cứu phản ứng hoá học cơ bản mà còn tạo ra kỹ thuật mới về áp suất cao

Năm 1924, người ta đã tổng hợp được xăng từ nhựa bán cốc của than bùn bằng cách hidro hoá có xúc tác molipđen ở 450°C và 200atm . Quá trình hidro hoá diễn ra theo hai giai đoạn: Bắt đầu người ta nghiền than hay nhựa với dầu nặng thành hỗn hợp đặc sánh, sau đó hidro hóa ở nhiệt độ 450°C ở áp suất từ $200-700 \text{ atm}$ với sắt oxit làm xúc tác. Người ta cất sản phẩm tương tự như dầu mỏ và phần có nhiệt độ sôi cao hơn 350°C được dùng lại. còn sản phẩm có nhiệt độ thấp được chuyển thành xăng khi nó đi qua xúc tác ($\text{Mo-Zn-Mg-Al}_2\text{O}_3$ hay $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$) ở nhiệt độ gần 400°C và áp suất $200-300\text{atm}$.

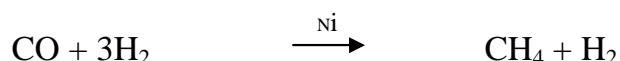
Nếu dùng $3,6$ tấn than người ta thu được $0,8$ tấn xăng(tốt) và nhiên liệu diesel cùng với $0,2$ tấn khí đốt.

2) Sản xuất nhiên liệu bằng cách khử hóa khí than ướt (phương pháp Fiso – Trop):

Khí than ướt là hỗn hợp cac bon monoxit và hidro được điều chế bằng cách cho tác dụng của hơi nước lên than cốc ở nhiệt độ cao:

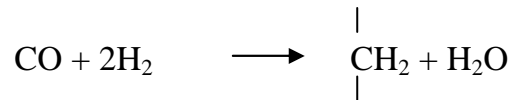


Năm 1902, Xabati nhận thấy rằng cacbon oxit có thể biến thành metan bằng cách hidro hoá có xúc tác ở nhiệt độ cao:



Năm 1923, Fiso và cộng sự đã cho khí than ướt qua xúc tác sắt oxit hoặc cacbon thu được một hỗn hợp hidrocarbon gồm chủ yếu là n-parafin. Quá trình có thể thực hiện dưới áp suất bình thường (hoặc khoảng 10-15 atm), ở nhiệt độ khoảng 200⁰C. do thành phần chủ yếu là n-parafin từ C₅ - C₆ và C₁₃ - C₁₇ nên xăng thu được có chỉ số octan thấp, vào khoảng 40. Do đó cần phải tiến hành refoming tiếp theo và thêm chì tetraetyl để tăng chỉ số octan mới dùng được.

Trường hợp lý tưởng là sự khử cacbon oxit diễn ra theo phương trình :



Gốc metylen sẽ được polime hoá trên xúc tác các bon. Khí dùng xúc tác sắt và ở dưới áp suất 10atm thì thu được các sản phẩm phụ là hợp chất oxit.

Về chất lượng sử dụng và hiệu quả kinh tế, phương pháp này không thể cạnh tranh được với công nghệ dầu mỏ.

4.2. Khí thiên nhiên

4.2.1. Nguồn khí thiên nhiên, phân loại, thành phần và quy luật phân bố các cấu tử trong các khí

1) Nguồn khí thiên nhiên

Khí thiên nhiên là nguồn nhiên liệu và nguyên liệu quý giá trong đời sống và trong Công nghệ Hoá học hiện nay

Về nguồn gốc, cho đến nay vẫn tồn tại hai giả thuyết cho rằng khí được hình thành do nguồn gốc hữu cơ và vô cơ như dầu mỏ. Khí thiên nhiên có ở các mỏ riêng biệt với áp suất lớn, khoảng 200 atm. Khí cũng có ở phần trên các mỏ dầu tạo thành các mũ khí, những mũ khí này rất linh động để điều hoà, ổn định áp suất trong mỏ dầu. Khi khai thác dầu, khí phun ra, cho nên người ta còn gọi là khí đồng hành trong Công nghệ Dầu khí. Ngay trong dầu lửa cũng có một lượng nhỏ khí hoà tan.

Khí thiên nhiên còn hoà tan trong nước ngầm với trữ lượng rất lớn gấp ba bốn lần trữ lượng dầu lửa và khí mỏ. Việc khai thác nguồn năng lượng này không phải là đơn giản.

Ngoài các mỏ, trong thủy quyển ngầm, khí thiên nhiên còn chứa ở các chỗ trống trong các mỏ than, đặc biệt giữa các vỉa than. Hỗn hợp khí thiên nhiên này (chủ yếu là metan) với không khí, khi đạt tới tỷ lệ thích ứng là nguyên nhân gây ra sự cố nổ ở các hầm lò khi khai thác.

Khí thiên nhiên có ngay cả dưới đáy hồ ao. Người ta còn gọi là khí bùn ao.

Khí metan là thành phần quan trọng của khí quyển Hành tinh Hệ Mặt Trời. Đó là lớp sương mù metan bao quanh hệ hành tinh thứ 7 Uranus, do các nhà du hành vũ trụ khám phá trong những năm gần đây. Ở đuôi sao chổi cấu tạo phần lớn bởi metan rắn. Như vậy, khí thiên nhiên có trong lòng đất, thủy quyển ngầm, trong Vũ Trụ với trữ lượng khổng lồ. Khí thiên nhiên ở trong lòng đất dưới dạng mỏ khí và dầu mỏ được nghiên cứu nhiều và được đưa vào khai thác và sử dụng

2) Phân loại và thành phần

Để nghiên cứu về nguồn khí thiên nhiên trong lòng đất, người ta phân biệt ba loại khí sau:

- Khí thiên nhiên: là những khí thoát ra từ các mỏ khí. Thành phần chủ yếu là metan từ 90 - 95%, còn lại là các đồng đẳng của metan, CO₂, N₂, đôi khi còn có H₂S. Những loại khí thiên nhiên nào có chứa nhiều Ni tơ thường lại có kèm theo heli và argon.

- Khí ngưng tụ: là những khí thoát ra từ những mỏ khí ngưng tụ, khác với khí thiên nhiên, ngoài metan ở đây còn có các đồng đẳng của nó cho đến C₅ và trên nữa với một lượng khá lớn. Những hidrocarbon này khi thoát ra ngoài do áp suất giảm, chúng sẽ ngưng tụ và có thành phần như khí thiên nhiên. Sự tạo thành các mỏ khí ngưng tụ chủ yếu xảy ra trong các điều kiện áp suất cao và nằm sâu trong lòng đất (lúc này một số hidrocarbon như etan, propan sẽ chuyển sang trạng thái lỏng của dầu mỏ sẽ hoà với khí đã bị nén lỏng đó và tạo nên các mỏ khí ngưng tụ).

- Khí mỏ dầu: là những khí hoà tan trong dầu và thoát ra cùng với dầu từ các mỏ dầu khai thác. Thành phần khí mỏ dầu khác với khí thiên nhiên ở chỗ hàm lượng etan, propan, butan và các hidrocarbon nặng chiếm một số lớn.

Ví dụ: có thể thấy rõ sự khác nhau qua những số liệu về thành phần khí của mỏ khí (khí thiên nhiên) và khí mỏ dầu ở Liên Xô (cũ) (Xem bảng VII.4)

Bảng VII.4. Thành phần khí ở vài mỏ của Liên Xô (cũ)
(theo % khối lượng)

Tên mỏ:	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	N ₂	H ₂ S
Khí mỏ Dusavo:	97,8	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	1,3	0,1
Khí mỏ dầu ở mỏ Romaskinski	39,1	18,7	21,4	9,5	4,1	0,4	6,7	0,2

4.2.2. Ứng dụng của khí thiên nhiên

Trong công nghệ dầu khí, người ta phân biệt làm 3 loại khí như trên, nhưng trong đời thường thì người ta gọi khái quát tất cả là “khí thiên nhiên”. Có thể nói rằng, về nhiều phương diện khí thiên nhiên đã chứng tỏ là dạng nhiên liệu hấp dẫn và hiệu quả nhất. Người ta đang nghiên cứu sử dụng metanol và khí thiên nhiên hoá lỏng làm nhiên liệu ô tô. Nó được dùng làm nhiên liệu để sản xuất điện ở các nhà máy điện cũng như nhiên liệu để đun nấu, thắp sáng ở nhà và đường phố. Tương tự như điện ở các nhà máy điện, khí có thể nạp vào và lấy ra theo ý muốn, có thể kiểm tra kỹ lưỡng khi cần thiết và có thể giữ lâu dài. Đặc biệt thuận tiện và có hiệu quả cao khi dùng trong sản xuất thuỷ tinh và đồ gốm.

-Khí thiên nhiên còn được dùng như là nguyên liệu ban đầu để tổng hợp các sản phẩm hoá học khác. Metan là thành phần chính của khí thiên nhiên dùng để sản xuất amoniac, phân bón, metanol, chất dẻo cũng như bô hóng và cao su tổng hợp. Etan, propan, butan là các hidrocarbon nhẹ có trong khí thiên nhiên đã được đưa vào sản xuất eten, propen và đem polime hoá để được các vật liệu quan trọng. Những thành phần còn lại trong khí thiên nhiên được tách ra và ứng dụng rất đa dạng. Do đó, nhu cầu về khí thiên nhiên trên thế giới ngày càng lớn. Ở Mỹ, từ 1930, khí đã đảm bảo tới 33%, còn ở Liên Xô cũ tới 25% về nhu cầu năng lượng. Ở các nước Đông và Tây Âu, Trung Quốc, Ấn Độ, Nhật Bản... hàng năm tiêu thụ tới hàng trăm tỷ met khối khí. Nhu cầu sử dụng khí thiên nhiên ngày càng tăng song việc vận chuyển cũng khó khăn. Từ cuối thế kỷ XIX đầu thế kỷ XX, người ta đã sản xuất được ống dẫn khí chịu được áp lực lớn, thiết kế mạng lưới dẫn khí trong quốc gia và xuyên quốc gia, mở ra một triển vọng mới, đáp ứng được nhu cầu của con người. Ngoài ra đã chế tạo được các tec bằng thép dung tích lớn, chịu áp lực cao để chở khí hoá lỏng tới các vùng chưa có hệ thống dẫn khí.

4.2.3. Khí thiên nhiên ở nước ta

Nước ta có thềm lục địa rộng, có cả dải đất ven biển theo chiều dài của đất nước với nhiều dấu hiệu có mỏ khí và mỏ dầu.

Ở vùng thềm lục địa nước ta có cả ba loại khí, đó là khí thiên nhiên (mỏ khí), khí ngưng tụ, khí mỏ dầu. Từ năm 1985, trên các vùng mỏ Bạch Hổ, Đại Hùng và Rồng có hàng chục giếng khoan làm việc tìm kiếm và khai thác. Với gần 50 giếng khoan khai thác, song song với lượng dầu thu được, trước đây hàng ngày có khoảng 200.000 m³ khí thoát ra đốt đi làm lãng phí tới 30 đến 40 ngàn đô la Mỹ. Ngày nay, ta đã có hệ thống dẫn khí về đất liền. Nhà máy xử lý khí Dinh Cố ở Vũng Tàu ngoài việc cung cấp khí hoá lỏng còn cung cấp khí metan cho nhà máy điện, cho nhà máy sản xuất phân đạm. Đây là khu công nghiệp Khí - Điện - Đạm đầu tiên ở nước ta. Ở mỏ Rồng có giếng khoan sâu tới 3411 - 3476m đã nhận được dòng khí tự phun 520,7m³/ngày và 194,7m³ khí ngưng tụ trong ngày.

Sau 30 năm khảo sát hàng chục ngàn km² tuyến địa - vật lý vùng đồng bằng sông Hồng, đã khoan hàng chục giếng thăm dò, có giếng sâu tới 4.300m, nhiều nơi đã cho những tín hiệu có mỏ khí và mỏ dầu. Đặc biệt, năm 1970 đã tìm được mỏ khí ở Tiền Hải (Thái Bình) và đã đưa vào khai thác với quy mô 40 triệu m³/năm. Thái Bình đã dùng khí thiên nhiên này để phục vụ cho công nghiệp địa phương như chạy tua bin máy phát điện, làm nhiên liệu cho các nhà máy gốm, sứ, thủy tinh.

Về trữ lượng khí thiên nhiên ở nước ta, Saclo Gioxon, người làm việc cho các chương trình tài nguyên của Trung tâm Đông - Tây ở Haoai đã đánh giá: hơi đốt tự nhiên ở Việt Nam có thể nhiều, trữ lượng có thể tới 300 đến 400 tỷ m³ hoặc hơn thế nữa.

Khí thiên nhiên ở nước ta còn có thể khai thác ở các vùng mỏ than kéo dài 200 km từ đảo Cái Bầu (Cẩm Phá) lên Bắc Giang, Quán Triều, Phần Mễ... Công nghệ chung than đá, luyện cốc cũng là nguồn cung cấp khí đáng kể.

4.3. Chung cất than đá

Ngoài khí hidrocarbon trong các túi khí ở các mỏ than, khi chung cất than mỡ, người ta thu được một lượng đáng kể hidrocarbon và dẫn xuất của chúng.

4.3.1. Chung cất than mỡ

Than mỡ (than béo) được chung cất trong lò cốc không có không khí ở khoảng 1000⁰C. Các chất hữu cơ có trong than mỡ sẽ bị phân huỷ, thoát ra cùng hơi nước. Phần rắn còn lại trong lò là than cốc, dùng cho công nghiệp luyện kim, điều chế canxi cacbua hoặc làm chất đốt.

Phần các chất thoát ra được làm lạnh, phần lỏng ngưng đọng lại, còn lại là phần khí, gọi là khí than đá hay khí lò cốc. Khí lò cốc là một hỗn hợp khí gồm: metan (khoảng 20%), các hidrocarbon sau metan dạng khí (khoảng 7%), hiđro (khoảng 55%), các khí cacbon oxit CO, cacbon đioxit CO₂, cacbon đionfua H₂S, amoniac NH₃,.... Sau khi loại bỏ các khí độc, khí lò cốc được dùng vào các mục đích sau :

- Tách lấy từng loại hidro carbon riêng biệt như metan, etan, êtn,... và hiđro.
- Làm nhiên liệu trong công nghiệp hay thấp sáng.
- Tổng hợp amoniac.

Phần lỏng được tách ra làm hai lớp:

- Lớp nước là dung dịch amoniac, thường được axit hoá để điều chế phân bón amoni.
- Lớp nhựa màu đen hoặc nâu sẫm, chủ yếu là hỗn hợp hidrocarbon thơm, di vòng thơm và dẫn xuất của chúng, gọi là nhựa than đá.

4.3.2. Xử lý nhựa than đá

Người ta đem cất lớp nhựa than đá thành từng phân đoạn rồi xử lý các phân đoạn để được các chất tinh khiết hoặc sử dụng cả hỗn hợp của phân đoạn vào một mục đích nào đó.

Ví dụ, người ta có thể chưng cất được các phân đoạn sau :

- Từ 80 đến 170⁰C được dầu nhẹ, chủ yếu chứa Benzen, Toluen...
- Từ 170 đến 240⁰C được dầu trung, chủ yếu chứa Phenol, crezol, naphthalen,...
- Từ 240 đến 270⁰C được dầu nặng, chủ yếu chứa antraxen, phennantren...

Chất bã còn lại là hắc ín, thường được dùng để rải đường hoặc làm điện cực.

Từng phân đoạn được xử lý riêng. Như phân đoạn dầu nhẹ được đem xử lý với axit để loại các bazơ như analin, piridin, sau đó xử lý với bazơ để loại các chất có tính axit như phenol, crezol. Cuối cùng, đem cất phân đoạn để được các chất tinh khiết như benzen, toluen...

Trung bình từ một tấn than mỡ qua lò cốc có thể thu được 780 kg than cốc, 30 kg nhựa than đá và 190 kg (325 m³) khí lò cốc. Từ 30 kg nhựa than đá đem xử lý và cất phân đoạn được 2,5 kg naphthalen, 0,1 kg antraxen, 6 kg benzen, 1,2 kg toluen, 0,1 kg xilen, 15 kg hắc ín.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu 1. Trên thế giới có các nguồn hidrocarbon thiên nhiên quan trọng nào? Có bao nhiêu cách phân loại dầu mỏ? Dầu mỏ Việt Nam thuộc loại nào?

Câu 2. Phân biệt các khái niệm: dầu thô, dầu gốc, hoá dầu, chỉ số octan và chỉ số cetan.

Câu 3. Phân biệt các phản ứng cracking, reforming và nhiệt phân. Các sản phẩm chính của các phản ứng trên là gì? Thế nào là phản ứng platforming?

Câu 4. Trình bày cơ chế các phản ứng cracking nhiệt, cracking xúc tác và reforming?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Huy Bắc, Nguyễn Văn Tông, *Bài tập hóa học hữu cơ*, NXB Quốc gia Hà Nội, 1986.
2. Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Rãng *Hóa học Hữu cơ – Tập 1*, Nhà xuất bản Giáo dục, 2003.
3. Đỗ Đình Rãng, Đặng Đình Bạch, Nguyễn Thị Thanh Phong *Hoá học hữu cơ 2*, NXB Giáo Dục, 2006.
4. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, tập 1,2, NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội, 1980
5. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liễu *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Đại học sư phạm, 2007.
6. Chu Phạm Ngọc Sơn, Nguyễn Hữu Tính, *Bài tập hóa học hữu cơ*, NXB Hàn Thuyên, Thành phố Hồ Chí Minh, 1995.
7. Đặng Như Tại, *Cơ sở lý thuyết hóa lập thể*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1998.
8. Nguyễn Minh Thảo, *Tổng hợp hữu cơ*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội, .2005.
9. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hoá học hữu cơ, Tập 1, 2*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
10. Ngô Thị Thuận *Hoá học hữu cơ phần bài tập (tập 1,2)*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
11. Hoàng Trọng Yên, *Hoá học hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.
12. John D. Roberts, Marjorie C. Caserio, *Hóa học hữu cơ hiện đại*, tập 1,2,3, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1984.
13. Francis A Carey, *Organic Chemistry*, Mc-Graw Hill Companies, 2001.
14. R. Morrison and R. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice-Hall International (UK) Limited, London, 2001.

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<i>Lời nói đầu</i>	1
Chương 1. Hidrocacbon no	2
1.1. Ankan, giới thiệu metan	2
1.1.1. Dãy đồng đẳng metan, đồng phân.....	2
1.1.2. Danh pháp	4
1.1.3. Tính chất vật lý	6
1.1.4. Các phương pháp điều chế.....	7
1.1.5. Tính chất hoá học của ankan.....	9
1.1.6. Chất tiêu biểu CH ₄	13
1.2. Phản ứng thế theo cơ chế gốc: S _R và khả năng phản ứng	15
1.2.1. Đặc điểm của cơ chế gốc S _R	15
1.2.2. Cơ chế phản ứng	15
1.2.3. Ảnh hưởng của cấu tạo đến phản ứng thế S _R	17
1.2.4. Hoá học lập thể của phản ứng S _R	18
1.2.5. Ảnh hưởng của tác nhân	18
1.3. Xycloankan	19
1.3.1. Danh pháp	19
1.3.2. Đồng phân	22
1.3.3. Các phương pháp điều chế.....	23
1.3.4. Tính chất vật lý	25
1.3.5. Tính chất hoá học.....	26
1.3.6. Các thuyết giải thích về cấu tạo các hợp chất vòng.....	28
1.3.7. Xycloankan tiêu biểu: xyclohexan	29
Câu hỏi và bài tập.....	32
Chương 2. Hidrocacbon không no	34
2.1. Anken, cơ chế phản ứng tách: E ₁ , E ₂ , E _i , E _{1cb} , hướng tách, quan hệ giữa phản ứng tách và thế; phản ứng cộng A _E , khả năng và hướng cộng	34
2.1.1. Dãy đồng đẳng của etylen.....	34
2.1.2. Cách gọi tên	34
2.1.3. Đồng phân	35
2.1.4. Tính chất vật lý	36
2.1.5. Các phương pháp điều chế.....	37
2.1.6. Tính chất hoá học.....	39
2.1.7. Phản ứng tách.....	58
2.1.8. Anken tiêu biểu: etilen C ₂ H ₄	75
2.2. Ankadien-tecpenoit.....	77
2.2.1. Ankadien	77

2.1.2. T ecpenoic	93
2.3. Ankin	102
2.3.1. Cấu tạo và gọi tên.....	102
2.3.2. Tính chất vật lý	104
2.3.3. Các phương pháp điều chế và ứng dụng	104
2.3.4. Tính chất hoá học.....	108
2.3.5. Giới thiệu axetyle.....	118
Câu hỏi và bài tập	120
Chương 3. Hidrocacbon thơm.....	122
3.1. Benzen và đồng đẳng.....	122
3.1.1. Cấu tạo của vòng benzen	122
3.1.2. Đồng phân và danh pháp.....	125
3.1.3. Quy tắc (4n+2) của Huycken.....	126
3.1.4. Phương pháp điều chế.....	127
3.1.5. Tính chất vật lý	132
3.1.6. Tính chất hoá học	132
3.1.7. Aren loại benzen tiêu biểu: Benzen	150
3.2. Các aren khác và các hợp chất thơm không có vòng benzene	151
3.2.1. Hidrocacbon thơm nhiều nhân	151
3.2.2. Hợp chất thơm không chứa vòng benzene.....	155
Câu hỏi và bài tập	158
Chương 4. Hidrocacbon thiên nhiên.....	159
4.1. Dầu mỏ	159
4.1.1. Nguồn gốc của dầu mỏ	159
4.1.2. Thành phần và phân loại dầu mỏ	159
4.1.3. Hoá học của quá trình chế biến dầu mỏ.....	160
4.1.4. Dầu mỏ ở Việt Nam	166
4.1.5. Tổng hợp nhiên liệu lỏng.....	167
4.2. Khí thiên nhiên	168
4.2.1. Nguồn khí thiên nhiên, phân loại, thành phần và quy luật phân bố các cấu tử trong các khí	168
4.2.2. Ứng dụng của khí thiên nhiên.....	169
4.2.3. Khí thiên nhiên ở nước ta.....	170
4.3. Chung cất than đá	170
4.3.1. Chung cất than mỡ	170
4.3.2. Xử lý nhựa than đá.....	171
Câu hỏi và bài tập	172
Tài liệu tham khảo	173
Mục lục	174

