

Tổng quan về Ankin

Ankin là những hydrocarbon không no, mạch hở, trong phân tử có chứa một liên kết ba $C\equiv C$. Công thức chung của ankin là C_nH_{2n-2} (với $n \geq 2$).

Liên kết ba $C\equiv C$ bao gồm một liên kết σ bền và hai liên kết π kém bền. Sự hiện diện của hai liên kết π này là trung tâm gây ra các phản ứng hóa học đặc trưng của ankin, chủ yếu là phản ứng cộng và phản ứng thế nguyên tử hydro linh động.

I. Phản ứng cộng (Addition Reactions)

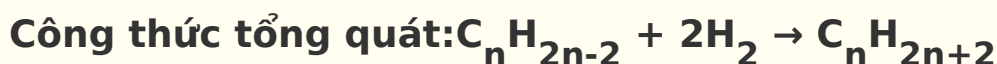
Tương tự anken, ankin tham gia phản ứng cộng để phá vỡ các liên kết π trong liên kết ba. Phản ứng có thể xảy ra theo hai giai đoạn, phá vỡ lần lượt từng liên kết π , hoặc cộng hoàn toàn để phá vỡ cả hai liên kết π .

1. Cộng Hydro (Phản ứng Hydro hóa)

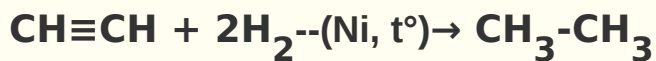
Ankin có thể cộng với hydro theo hai cách tùy thuộc vào chất xúc tác được sử dụng.

- **Cộng hoàn toàn (xúc tác Ni, Pt, Pd, t°)**

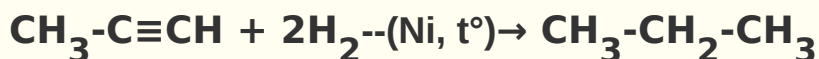
Khi có mặt các chất xúc tác như Niken, Platin hoặc Paladi và đun nóng, ankin sẽ cộng với hai phân tử hydro để tạo thành ankan tương ứng.



Ví dụ 1: Acetylene cộng hydro tạo thành ethane.

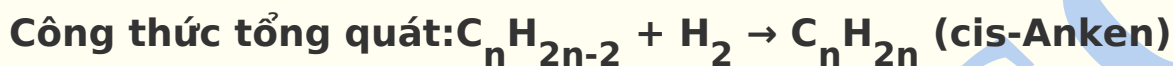


Ví dụ 2: Propyne cộng hydro tạo thành propane.



• **Cộng không hoàn toàn (xúc tác Pd/PbCO₃ hoặc Pd/BaSO₄, t°)**

Khi sử dụng xúc tác Lindlar (Pd/PbCO₃ hoặc Pd/BaSO₄), phản ứng cộng hydro chỉ dừng lại ở giai đoạn tạo thành anken. Đặc biệt, sản phẩm tạo thành chủ yếu là đồng phân *cis*.



Ví dụ 1: Acetylene cộng hydro tạo thành ethene.

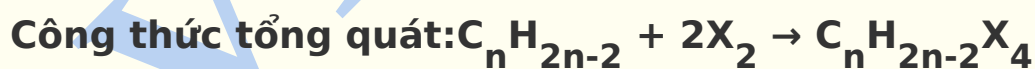


Ví dụ 2: But-2-yne cộng hydro tạo thành cis-but-2-ene.



2. Cộng Halogen (Br₂, Cl₂)

Ankin phản ứng với dung dịch halogen (brom, clo), làm mất màu dung dịch halogen. Phản ứng này cũng có thể xảy ra theo từng giai đoạn hoặc cộng hoàn toàn.



Phản ứng làm mất màu dung dịch brom là một cách để nhận biết sự có mặt của hydrocarbon không no (anken, ankin).

Ví dụ 1: Acetylene phản ứng với dung dịch brom.

Giai đoạn 1: $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}$ (1,2-dibromoethene)

Giai đoạn 2: $\text{CHBr}=\text{CHBr} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ (1,1,2,2-tetrabromoethane)

Phương trình tổng quát: $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$

Ví dụ 2: Propyne phản ứng với dung dịch brom.

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CHBr}_2$ (1,1,2,2-tetrabromopropane)

3. Cộng Hydro Halogenua (HX) và nước (H_2O)

Phản ứng cộng HX và H_2O vào các ankin không đối xứng tuân theo **quy tắc Markovnikov**.

Quy tắc Markovnikov: Trong phản ứng cộng HX vào liên kết bội, nguyên tử H (phần mang điện tích dương) sẽ cộng vào nguyên tử carbon bậc thấp hơn (có nhiều H hơn), còn nguyên tử X (phần mang điện tích âm) sẽ cộng vào nguyên tử carbon bậc cao hơn (có ít H hơn).

a. Cộng Hydro Halogenua (HX: HCl, HBr)

Công thức tổng quát: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + 2\text{HX} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$

Ví dụ 1: Acetylene cộng với HCl (xúc tác HgCl_2 , $150-200^\circ\text{C}$).

Giai đoạn 1: $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$ (Vinyl chloride – dùng sản xuất nhựa PVC)

Giai đoạn 2: $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ (1,1-dichloroethane)

Ví dụ 2: Propyne cộng với HBr.

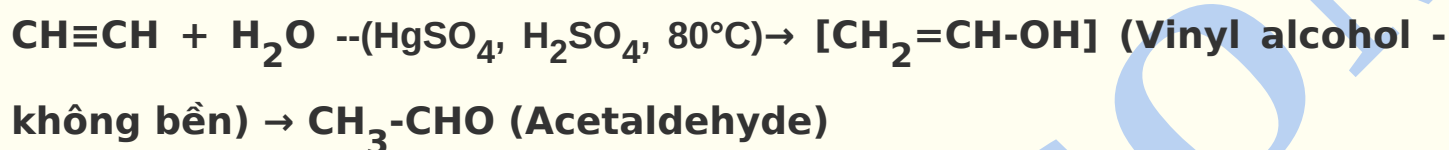
Giai đoạn 1: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ (2-bromopropene)

Giai đoạn 2: $\text{CH}_3\text{-C(Br)=CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ (2,2-dibromopropane)

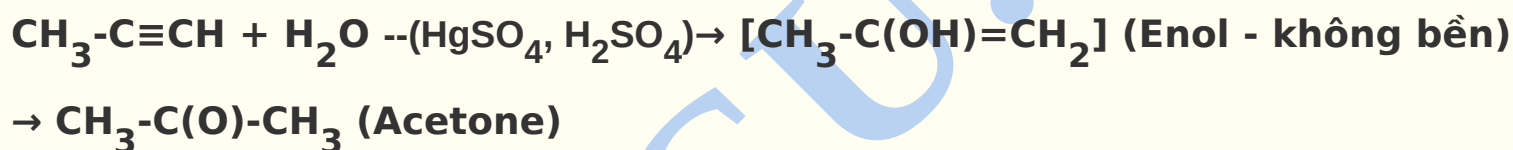
b. Cộng Nước (Phản ứng Hydrat hóa)

Phản ứng cộng nước vào ankin cần xúc tác là HgSO_4 trong môi trường H_2SO_4 . Sản phẩm ban đầu là một enol không bền, sẽ ngay lập tức chuyển vị thành hợp chất carbonyl (aldehyde hoặc ketone) bền hơn.

Ví dụ 1: Acetylene cộng nước tạo thành acetaldehyde.



Ví dụ 2: Propyne cộng nước tạo thành acetone (propanone), tuân theo quy tắc Markovnikov.



Lưu ý: Chỉ có acetylene cộng nước mới tạo ra aldehyde. Các ankin khác đều tạo ra ketone.

II. Phản ứng thế bằng ion kim loại

Đây là phản ứng đặc trưng riêng có của các ankin có liên kết ba ở đầu mạch (**alk-1-yne**), dùng để phân biệt chúng với ankan, anken và các ankin có liên kết ba ở vị trí khác trong mạch.

1. Nguyên nhân và điều kiện

Nguyên tử hydro liên kết trực tiếp với carbon của liên kết ba ($\text{H-C}\equiv$) có tính linh động cao hơn so với hydro trong anken và ankan. Nguyên nhân là do carbon ở trạng thái lai hóa sp có độ âm điện lớn, hút electron mạnh làm cho liên kết C-H phân cực mạnh, khiến nguyên tử H dễ dàng bị thay thế bởi ion kim loại.

Cấu trúc cần có: $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$

Các ankin có liên kết ba ở giữa mạch (ví dụ: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$) không có nguyên tử H linh động này nên không tham gia phản ứng.

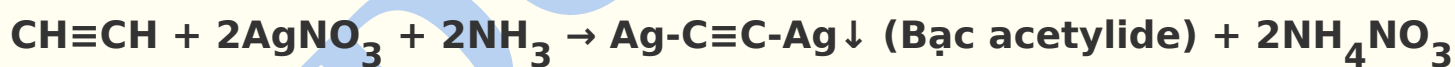
2. Phản ứng với dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ (Thuốc thử Tollens)

Các alk-1-yne phản ứng với dung dịch bạc nitrat trong amoniac tạo ra kết tủa màu vàng nhạt là bạc acetylide.

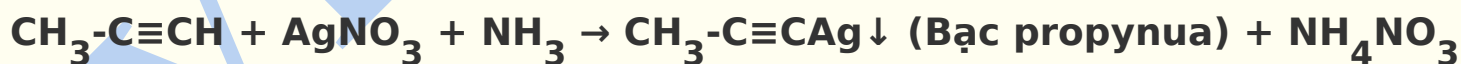
Công thức tổng quát: $\text{R-C}\equiv\text{CH} + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R-C}\equiv\text{CAg}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$

Hiện tượng: Xuất hiện kết tủa màu vàng.

Ví dụ 1: Acetylene (có 2 nguyên tử H linh động).



Ví dụ 2: Propyne (có 1 nguyên tử H linh động).



Ví dụ 3: But-2-yne (không phải alk-1-yne).

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{AgNO}_3/\text{NH}_3 \rightarrow$ Không có phản ứng, không có hiện tượng.

3. Ứng dụng để nhận biết

Phản ứng thế ion kim loại là phương pháp hóa học quan trọng để nhận biết các ankin có liên kết ba ở đầu mạch.

Thuốc thử	Ankan	Anken	Alk-1-yne	Ankin khác
Dung dịch Br ₂	Không hiện tượng	Mất màu nâu đỏ	Mất màu nâu đỏ	Mất màu nâu đỏ
Dung dịch KMnO ₄	Không hiện tượng	Mất màu tím	Mất màu tím	Mất màu tím
Dung dịch AgNO ₃ /NH ₃	Không hiện tượng	Không hiện tượng	Tạo kết tủa vàng	Không hiện tượng

Tổng kết

Ankin có hai loại phản ứng đặc trưng dựa trên cấu trúc của chúng:

- Phản ứng cộng:** Xảy ra do sự có mặt của hai liên kết π kém bền trong liên kết ba. Ankin có thể cộng H_2 , X_2 , HX , H_2O . Đây là tính chất chung của các hydrocarbon không no.
- Phản ứng thế bằng ion kim loại:** Xảy ra do nguyên tử hydro linh động ở carbon mang liên kết ba đầu mạch. Đây là tính chất riêng của alk-1-yne, được dùng để nhận biết chúng.