

Bài
43

ANKIN

- Biết đồng đẳng, đồng phân, danh pháp, tính chất vật lí và cấu trúc phân tử của ankin.
- Hiểu sự giống nhau và khác nhau về tính chất hoá học giữa ankin và anken.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của axetilen.

I - ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP, TÍNH CHẤT VẬT LÍ VÀ CẤU TRÚC

1. Đồng đẳng, đồng phân, danh pháp

Ankin là những hidrocacbon mạch hở có 1 liên kết ba trong phân tử.

Ankin đơn giản nhất, C_2H_2 ($HC \equiv CH$), có tên thông thường là axetilen.

Dãy đồng đẳng của axetilen có công thức chung là C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$, với một liên kết ba). *Thí dụ :* $HC \equiv CH$, $CH_3 - C \equiv CH$,...

Ankin từ C_4 trở đi có đồng phân vị trí nhóm chức, từ C_5 trở đi có thêm đồng phân mạch cacbon.

Theo IUPAC, quy tắc gọi tên ankin tương tự như gọi tên anken, nhưng dùng đuôi **in** để chỉ liên kết ba (xem bảng 6.2).

2. Tính chất vật lí

Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng của một số ankin được liệt kê ở bảng 6.2.

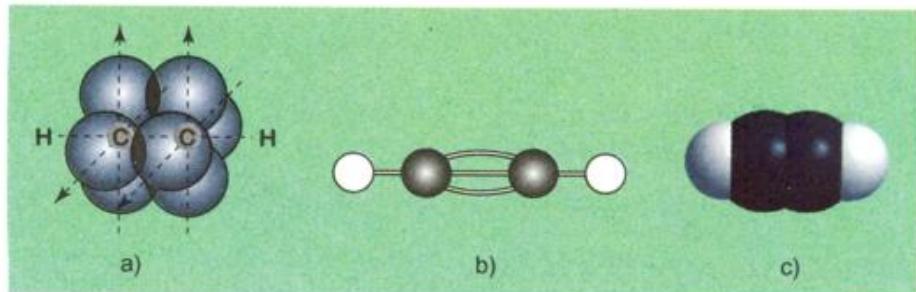
Bảng 6.2. Tên thay thế và tính chất vật lí của một số ankin

Ankin	Cấu tạo	t_s , °C	t_{nc} , °C	D , g/cm ³
Etin	$HC \equiv CH$	- 75	- 82	0,62 (- 80°C)
Propin	$HC \equiv C - CH_3$	- 23	- 104	0,68 (- 27°C)
But-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_3$	8	- 130	0,67 (0°C)
But-2-in	$CH_3C \equiv CCH_3$	27	- 28	0,691 (20°C)
Pent-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_2CH_3$	40	- 106	0,695 (20°C)
Pent-2-in	$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$	55	- 101	0,714 (20°C)

3. Cấu trúc phân tử

Trong phân tử ankin, hai nguyên tử C liên kết ba ở trạng thái lai hoá sp (lai hoá đường thẳng). Liên kết ba C ≡ C gồm 1 liên kết σ và 2 liên kết π. Hai nguyên tử

C mang liên kết ba và 2 nguyên tử liên kết trực tiếp với chúng nằm trên một đường thẳng (hình 6.9).



Hình 6.9. Axetilen :

a) Liên kết π ; b) Mô hình rỗng; c) Mô hình đặc.

II - TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng cộng

a) Cộng hidro

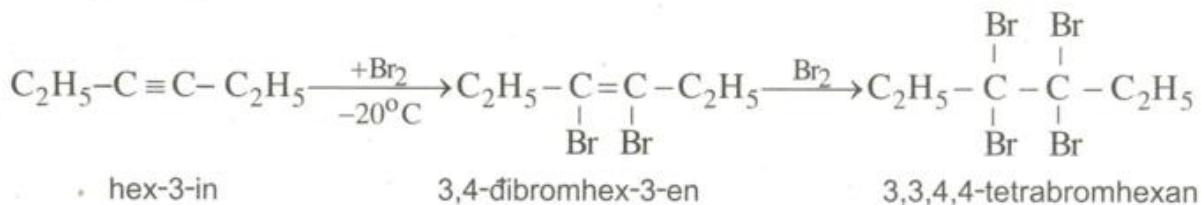
Khi có xúc tác Ni, Pt, Pd ở nhiệt độ thích hợp, ankin cộng với H_2 tạo thành ankan :

Muốn dừng lại ở giai đoạn tạo ra anken thì phải dùng xúc tác là hỗn hợp Pd với $PbCO_3$:

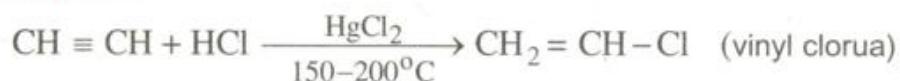


b) Cộng brom

Giống như anken, ankin làm mất màu nước brom, phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn. Muốn dừng lại ở giai đoạn thứ nhất thì cần thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp, thí dụ :

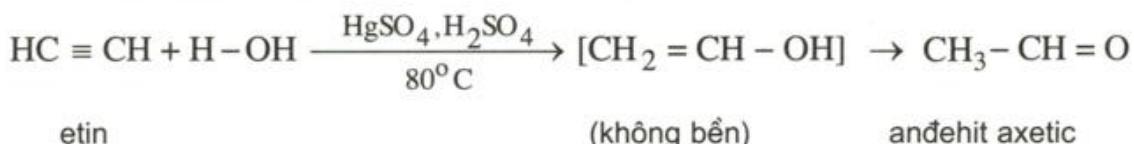


c) Cộng hidro clorua



d) Cộng nước (hidrat hoá)

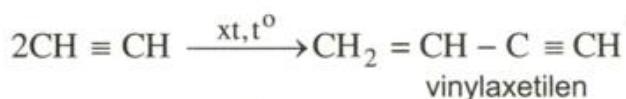
Khi có mặt xúc tác $HgSO_4$ trong môi trường axit, H_2O cộng vào liên kết ba tạo ra hợp chất trung gian không bền và chuyển thành anđehit hoặc xeton, *thí dụ*:



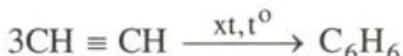
Phản ứng cộng HX , H_2O vào các ankin trong dây đồng đẳng của axetilen cũng tuân theo quy tắc Mac-côp-nhi-côp như anken.

e) Phản ứng đime hoá và trimé hoá

Hai phân tử axetilen có thể cộng hợp với nhau tạo thành vinylaxetilen:

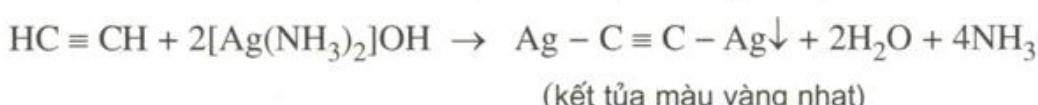
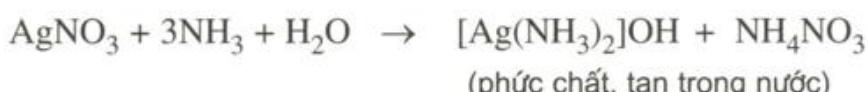


Ba phân tử axetilen có thể cộng hợp với nhau thành benzen:

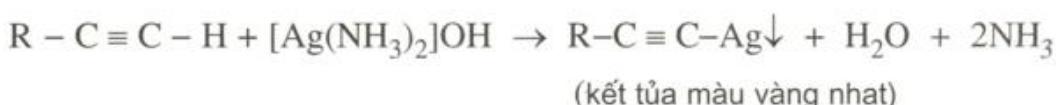


2. Phản ứng thế bằng ion kim loại

Nguyên tử H đính vào cacbon mang liên kết ba linh động hơn rất nhiều so với H đính với cacbon mang liên kết đôi và liên kết đơn, do đó nó có thể bị thay thế bằng nguyên tử kim loại. *Thí dụ*, khi cho axetilen sục vào dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì xuất hiện kết tủa màu vàng nhạt sau chuyển sang màu xám:



Phản ứng này không những dùng để nhận ra axetilen mà cả các ankin có nhóm $H - C \equiv C -$ (các ankin mà liên kết ba ở đầu mạch):



3. Phản ứng oxi hoá

Các ankin cháy trong không khí tạo ra CO_2 , H_2O và tỏa nhiều nhiệt:



Giống như anken, ankin làm mất màu dung dịch $KMnO_4$. Khi đó nó bị oxi hoá ở liên kết ba tạo ra hỗn hợp các sản phẩm phức tạp, còn $KMnO_4$ thì bị khử thành MnO_2 (kết tủa màu nâu đen).

III - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

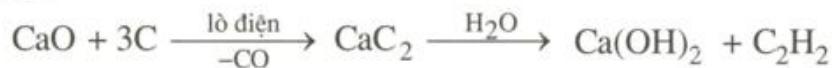
1. Điều chế

- Phương pháp chính điều chế axetilen trong công nghiệp hiện nay là nhiệt phân metan ở 1500°C , phản ứng thu nhiệt mạnh :



Nhiệt độ sôi của axetilen là -75°C nên dễ được tách ra khỏi hỗn hợp với hiđro.

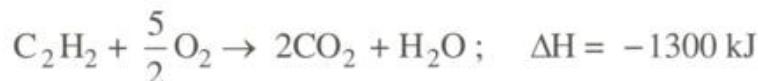
- Ở những nơi mà công nghiệp dầu khí chưa phát triển, người ta điều chế axetilen theo sơ đồ sau :



Canxi cacbua sản xuất trong công nghiệp (từ vôi sống và than đá) là chất rắn, màu đen xám, trước kia được dùng tạo ra C_2H_2 để thắp sáng vì vậy nó được gọi là “đất đèn”. Ngày nay, để điều chế một lượng nhỏ axetilen trong phòng thí nghiệm hoặc trong hàn xì, người ta vẫn thường dùng đất đèn. Axetilen điều chế từ đất đèn thường có tạp chất ($\text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{PH}_3, \dots$) có mùi khó chịu gọi là mùi đất đèn.

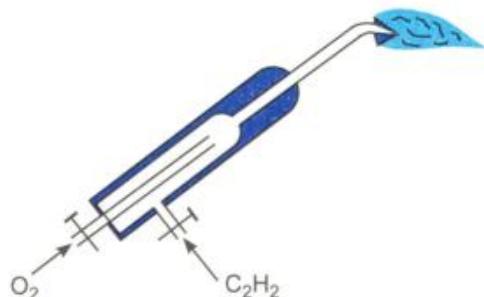
2. Ứng dụng

Axetilen cháy trong oxi tạo ra ngọn lửa có nhiệt độ khoảng 3000°C nên được dùng trong đèn xì axetilen – oxi để hàn và cắt kim loại :



Sử dụng axetilen phải rất cẩn trọng vì khi nồng độ axetilen trong không khí từ 2,5% trở lên có thể gây ra cháy nổ.

Axetilen và các ankin khác còn được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp các hóa chất cơ bản khác như vinyl clorua, vinyl axetat, vinylaxetilen, anđehit axetic,...



Hình 6.10. Sơ đồ cấu tạo đèn xì axetilen-oxi

BÀI TẬP

- Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [] ở mỗi câu sau đây :
 - Ankin là phần còn lại sau khi lấy đi 1 nguyên tử H từ phân tử ankan. []
 - Ankin là hiđrocacbon mạch hở có công thức phân tử $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. []
 - Ankin là hiđrocacbon không no có 1 liên kết ba $\text{C} \equiv \text{C}$. []
 - Ankin là hiđrocacbon mạch hở có 1 liên kết ba $\text{C} \equiv \text{C}$. []
 - Ankin là hợp chất có công thức chung là $\text{R}^1-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}^2$ với R^1, R^2 là H hoặc nhóm anetyl. []
- Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hiđrocacbon mạch hở ứng với công thức phân tử C_5H_8 và cho biết chúng thuộc những loại đồng phân nào.

3. Hãy viết phương trình hóa học của phản ứng giữa propin với các chất sau :
- a) H_2 , xúc tác Ni
 - b) H_2 , xúc tác Pd / $PbCO_3$
 - c) Br_2 / CCl_4 ở $-20^\circ C$
 - d) Br_2 / CCl_4 ở $20^\circ C$
 - e) $AgNO_3, NH_3 / H_2O$
 - f) HCl (khí, dư)
 - g) HOH, xúc tác Hg^{2+} / H^+
 - h) HOH, xúc tác Hg^{2+} / H^+
4. Bằng phản ứng hóa học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :
- a) Etan, etilen và axetilen ; b) Butadien và but-1-in ; c) But-1-in và but-2-in.
5. a) Vì sao trong công nghiệp, phương pháp điều chế axetilen từ metan hiện đang được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp đi từ đá vôi và than đá ?
- b) Hãy viết sơ đồ phản ứng điều chế vinyl clorua từ axetilen và từ etilen.
- c) Vì sao hiện nay người ta chỉ sử dụng phương pháp đi từ etilen.
- 6*. Nhiệt phân 3,36 lít metan ở $1500^\circ C$ trong vòng 0,10 giây. Dẫn toàn bộ hỗn hợp khí thu được qua dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac cho đến khi hỗn hợp khí còn lại không làm mất màu dung dịch thuốc tím thì thấy thể tích hỗn hợp khí giảm đi 20% so với ban đầu (các thể tích khí đều đo ở cùng điều kiện).
- a) Tính hiệu suất của phản ứng nhiệt phân.
 - b) Xác định thành phần % về thể tích hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.
 - c) Hãy đề nghị phương pháp tách axetilen từ hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.

Tư liệu



AXETILEN HAY ETILEN ?

Trước những năm mươi của thế kỉ XX, công nghiệp tổng hợp hữu cơ dựa trên nguyên liệu chính là axetilen. Từ axetilen người ta điều chế được axetandehit (cộng nước), vinyl clorua (cộng HCl), vinylaxetilen (đime hoá) rồi butadien và cloropren, acrilonitrin (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 polyme sản xuất ra các chất dẻo và cao su tổng hợp.

Ngày nay, nhờ sự phát triển vượt bậc của công nghệ khai thác và chế biến dầu mỏ, etilen trở thành nguyên liệu rẻ hơn, tiện lợi hơn nhiều so với axetilen. Vì thế, các hoá chất hữu cơ cơ bản và các monome kể trên đều được sản xuất từ etilen hoặc từ các hidrocacbon thu được khi crăcking dầu mỏ. Việc điều chế chúng dựa vào những sơ đồ phản ứng mới với những xúc tác hiệu quả không những là phương pháp kinh tế hơn mà còn ít ảnh hưởng đến môi trường hơn. Thí dụ, vinyl clorua và vinyl axetat được điều chế theo các sơ đồ mà chất thải ra môi trường chỉ là nước.

