

MỤC LỤC

CHƯƠNG I: CÁC HIỆU ỨNG18

- I. Hiệu ứng cảm ứng 18
- II. Hiệu ứng liên hợp..... 18

CHƯƠNG II: BA CƠ CHẾ CƠ BẢN20

- I. PHẢN ỨNG THẾ 20
 - 1. Thế nucleophil (S_N) 20
 - 2. Phản ứng thế gốc (S_R) 25
 - 3. Thế electrophil 26
- II. PHẢN ỨNG TÁCH..... 28
 - 1. Phân loại phản ứng tách..... 28
 - 2. Quy tắc tách..... 30
 - 3. Phản ứng tách bằng nhiệt..... 32
- III. PHẢN ỨNG CỘNG 33
 - 1. Phản ứng cộng electrophil (A_E) 33
 - 2. Phản ứng cộng nucleophil 37
- BÀI TẬP BA CƠ CHẾ CƠ BẢN 38

Chương III: ALKAN.....42

- I. CẤU TRÚC 42
- II. PHẢN ỨNG THẾ GỐC 46
 - 1. Halogen hoá 46
 - 2. Sulfo clo hoá 46
 - 3. Nitro hóa 46

CHƯƠNG IV: CYCLOALKAN.....47

- I. CẤU TRÚC 47
- II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC 50
 - 1. Phản ứng thế gốc 50
 - 2. Phản ứng cộng mở vòng 50
 - 3. Phản ứng nhiệt phân, đồng phân hóa 50

CHƯƠNG V: ALKEN.....51

- I. CẤU TRÚC 51
- II. PHẢN ỨNG CỘNG ELECTROPHIL (AE) 52
 - 1. Cộng halogen, liên halogen, hypohalogeno 52
 - 2. Cộng HX 53
 - 3. Cộng nước, thủy ngân acetat, hợp chất của Bo 53
 - 4. Cộng hợp chất carbonyl tạo 1,3 diol 53
- III. CỘNG GỐC 54
- IV. PHẢN ỨNG TẠO PHỨC VỚI KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP 54
- V. HYDROAMIN HOÁ..... 55

VI. HYDROACYL HOÁ	55
VII. HYDROFORMYL HOÁ	56
VIII. PHẢN ỨNG ĐÓNG VÒNG	56
1. Phản ứng Pauson–Khand	56
2. Phản ứng đóng vòng cyclopropan	58
IX. PHẢN ỨNG GRUBBS	63
X. PHẢN ỨNG ALDER ENE	64
XI. PHẢN ỨNG KHỬ	65
1. Sử dụng hydro	65
2. Sử dụng diimid	66
XII. PHẢN ỨNG OXY HOÁ	67
1. Ozon phân	67
2. Tạo diol	67
3. Tạo epoxid	69
4. Tạo aldehyd, ceton bằng $O_2/PdCl_2-CuCl_2$	72
5. Cắt mạch bằng chất oxy hoá mạnh: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7/H^+$	73
XII. SR	73
XIV. OXY HOÁ VỊ TRÍ ALLYL	74
XV. PHẢN ỨNG CHUYỂN ĐỔI GIỮA TRANS-CIS ALKEN.	75

CHƯƠNG VI: ALLEN.....76

I. CẤU TRÚC	76
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	76
III. TỔNG HỢP ALLEN	76
1. Mở vòng cyclopropan	76
2. Chuyển vị [3,3]	77
3. Chuyển vị [2,3]	77
4. Phản ứng SN_2'	77

CHƯƠNG VII: DIEN LIÊN HỢP.....78

I. CẤU TRÚC	78
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	78
1. Phản ứng Diels-Alder	78
2. Phản ứng retro Diels-Alder	81

CHƯƠNG VIII: POLYEN KHÁC.....83

I. CẤU TRÚC	83
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	83
1. Phản ứng [3,3]	83
2. Phản ứng chuyển vị di π methan	86

CHƯƠNG IX: ALKIN.....87

I. CẤU TRÚC	87
II. PHẢN ỨNG CHUNG	87

III. PHẢN ỨNG CỘNG	87
1. Cộng electrophil A_E	87
2. Cộng gốc A_R	87
3. Cộng nucleophil A_N	87
IV. PHẢN ỨNG TẠO PHỨC VỚI KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP	88
1. Phản ứng oligome hoá.....	88
2. Phản ứng trao đổi alkin	89
3. Phản ứng với dẫn xuất halogen.....	89
V. PHẢN ỨNG CỘNG ĐÓNG VÒNG	90
1. Phản ứng Diels-Alder.....	90
2. Phản ứng Pauson – Khand	90
3. Phản ứng vòng hoá Bergman	90
VI. PHẢN ỨNG KHỬ HOÁ	90
1. Tạo cis-alken	90
2. Tạo trans-alken	90
3. Tạo alkan	91
VII. PHẢN ỨNG OXY HOÁ.....	91
1. Oxy hoá bằng $KMnO_4$	91
2. Phản ứng ozon phân	91
VIII. ALKIN ĐẦU MẠCH.....	91
1. Tính acid của H trong alkin đầu mạch	91
2. Tính nucleophil của alkynyl carbanion	92
3. Phản ứng ghép đôi.....	93

CHƯƠNG X: HỢP CHẤT CHỨA VÒNG THƠM 94

I. QUY TẮC HUCKEL	94
1. Annulen.....	94
2. Các hợp chất thơm đơn vòng khác.....	96
3. Hệ bicyclic.....	96
4. Các vòng đơn liên kết với nhau qua liên kết C-C.....	97
5. Một số vấn đề	97
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	98
1. S_E	98
2. Phản ứng thế nucleophil (S_N)	102
3. Phản ứng thế gốc (S_R)	102
4. Phản ứng cộng gốc (A_R).....	102
5. Phản ứng oxy hoá.....	102
6. Phản ứng khử hoá.....	104
BÀI TẬP HYDROCACBON	106

CHƯƠNG XI: ALCOL..... 108

I. CẤU TRÚC	108
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA MONO ALCOL	108

1. Tạo alcolat.....	108
2. Tạo ete	108
3. Tạo este.....	108
4. Phản ứng thay thế nhóm -OH	109
5. Phản ứng thay thế nhóm -OH bằng các nhóm thế có tính nucleophil	110
6. Phản ứng chuyển vị Meyer – Schuster.....	111
7. Phản ứng oxy hoá alcol	111
8. Phản ứng khử thành alkan.....	114
III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA POLY ALCOL	115
1. Phản ứng tạo phức	115
2. Phản ứng với hợp chất carbonyl	115
3. Phản ứng tách nước	115
4. Phản ứng Corey-Winter.....	116
5. Phản ứng oxy hóa	117

CHƯƠNG XII: PHENOL118

I. CẤU TRÚC	118
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	118
1. Tính chất nhóm -OH.....	118
2. Tính chất vòng benzen.....	120
III. TỔNG HỢP PHENOL	127
1. Từ dẫn xuất halogen.....	127
2. Từ dẫn xuất sulfonic acid.....	127
3. Từ dẫn xuất chứa nito.....	128
4. Phản ứng oxy hoá	128
5. Từ hợp chất Grignard.....	131
6. Từ N-arylhydroxylamin	131
7. Oxy hoá hợp chất carbonyl.....	132
8. Bằng phản ứng vòng hoá.....	132
9. Từ diaryl ete (chuyển vị Smiles)	134
10. Chuyển vị dienon–phenol.....	134

CHƯƠNG XIII: AMIN VÀ DẪN XUẤT135

I. CẤU TRÚC	135
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	136
1. Amin alkyl hoá	136
2. Amin acyl hoá	138
3. Phản ứng ngưng tụ amin với hợp chất carbonyl	139
4. Phản ứng tổng hợp Isonitril theo Hofmann	140
5. Phản ứng với dẫn xuất nitrit.....	141
6. Phản ứng Bargellini.....	141
7. Amin thơm	142
8. Các dẫn xuất của amin.....	146

I. PHẢN ỨNG THAY THẾ X BẰNG CÁC TÁC NHÂN NUCLEOPHIL	150
II. PHẢN ỨNG TÁCH	151
III. PHẢN ỨNG THUỶ PHÂN	152
1. Dẫn xuất halogen.....	152
2. Dẫn xuất nitro.....	152
3. Dẫn xuất nitril	152
4. Dẫn xuất ete	153
IV. PHẢN ỨNG TẠO HỢP CHẤT CƠ KIM	154
1. Hợp chất cơ magie (hợp chất Grignard)	154
2. Hợp chất cơ liti.....	157
3. Hợp chất cơ kẽm	160
4. Hợp chất cơ Paladi	162
V. Phản ứng khử hoá	164
1. Dẫn xuất nitro.....	164
2. Dẫn xuất nitril	165
3. Dẫn xuất halogen.....	165
VI. PHẢN ỨNG OXY HOÁ.....	166
BÀI TẬP	167

I. CẤU TRÚC	168
II. PHẢN ỨNG ENOL HOÁ.....	169
III. PHẢN ỨNG TẠO DẪN XUẤT HALOGEN	171
IV. PHẢN ỨNG ALKYL HOÁ	172
V. PHẢN ỨNG CỘNG NUCLEOPHIL.....	172
1. Cộng với hợp chất cơ kim.....	173
2. Cộng hợp chất aldehyd, ceton	173
3. Phản ứng với các tác nhân nucleophil khác	177
VI. CÁC PHẢN ỨNG CHUYỂN VỊ, ĐÓNG VÒNG	184
1. Phản ứng Favorskii.....	184
2. Phản ứng chuyển vị benzilic	185
3. Phản ứng Shapiro.....	185
4. Phản ứng Wharton	186
5. Phản ứng phân mảnh Eschenmoser	186
6. Phản ứng Nazarov	187
7. Phản ứng tổng hợp cyclopropan theo Kisher.....	187
8. Phản ứng chuyển vị Willgerodt.....	187
VII. PHẢN ỨNG KHỬ HOÁ	188
1. Khử thành alkan	188
2. Khử thành alcol	189
3. Khử enon liên hợp	192

4. Khử α -acetoxi ceton	192
5. Phản ứng tự oxy hoá khử Cannizzaro	193
VIII. PHẢN ỨNG OXY HOÁ.....	193
1. Phản ứng tạo dẫn xuất acid carboxylic.....	193
2. Phản ứng tạo dẫn xuất α -hydroxy ceton	195
3. Phản ứng tạo dẫn xuất vicinal diceton	196
4. Phản ứng tạo enon liên hợp.....	196

CHƯƠNG XVI: ACID CARBOXYLIC VÀ DẪN XUẤT198

I. CẤU TRÚC	198
II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ.....	198
1. Acid carboxylic	198
2. Este.....	201
3. Amid.....	202
III. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC	203
1. Tổng hợp dẫn xuất acid carboxylic từ acid carboxylic.....	203
2. Phản ứng ở α -carbon.....	210
3. Phản ứng với tác nhân nucleophil.....	211
4. Phản ứng chuyển vị, đóng vòng.....	214
5. Phản ứng khử hoá	216
6. Phản ứng oxy hoá	220
7. Phản ứng decarboxyl hoá	220
BÀI TẬP CÁC DẪN XUẤT CÓ NHÓM CHỨC	226

Chương XVII: Amino Axít.....234

I. CÁC AMINOAXIT THƯỜNG GẶP	234
II. TỔNG HỢP α AMINOACID	235
1. Thủy phân protein trong môi trường acid.....	235
2. Amin hóa acid α -halohenocarboxylic	237
3. Theo Theo Gabriel	237
4. Theo Strecker.....	238
5. Theo Bucherer	238
6. Từ malonat	238
7. Từ Glycin	239
8. Theo Petasis	239
9. Tính chế amino acid	240
III. CÁC TÍNH CHẤT CỦA AMINO ACID	240
1. Phản ứng este hóa.....	240
2. Phản ứng với HNO_2 (NaNO_2/HCl)	240
3. Phản ứng alkyl hóa	241
4. Phản ứng acyl hóa	241
5. Phản ứng tạo phức	242
6. Phản ứng ở nhiệt độ cao.....	242
7. Phản ứng màu với ninhydrin	242
IV. TỔNG HỢP PEPTID	243

1. Bảo vệ các nhóm chức ở gốc R	243
2. Bảo vệ nhóm $-NH_2$	245
3. Bảo vệ nhóm $-COOH$	245
4. Phản ứng tạo liên kết amid	246
V. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PEPTID	246
1. Thủy phân hoàn toàn	246
2. Thủy phân không hoàn toàn	247
3. Xác định amino acid đầu N.....	248
4. Xác định amino acid đầu C	250
5. Cắt từng phần bằng hóa chất.....	250
BÀI TẬP	257

Chương XVIII: Tổng hợp278

I. GIỚI THIỆU	278
II. CÁC BƯỚC LÀM MỘT BÀI TẬP TỔNG HỢP.....	279
III. CÁC NHÓM BẢO VỆ TRONG TỔNG HỢP HỮU CƠ.....	291
BÀI TẬP	295

Chương XIX: Tổng hợp dị vòng305

I. CÁC DỊ VÒNG 3, 4 CẠNH- EPOXID VÀ AZIRIDIN.....	305
1. Theo Johnson-Corey-Chaykovsky	305
2. Theo Darzens	305
3. Theo Hoch-Campell.....	306
4. Theo Jacobsen-Katsuki.....	307
5. Theo Paterno-Buchi.....	307
6. Theo Sharpless-Kabuki	307
7. Theo Wenker	307
II. DỊ VÒNG 5 CẠNH.....	309
1. Pyrrol và Pyrrolidin	309
2. Furan.....	313
3. Thiophen.....	315
4. Indol	319
5. Benzofuran và Benzothiopen	327
III. DỊ VÒNG 6 CẠNH.....	331
1. Pyridin và Piperidin	331
2. Quinolin và Isoquinolin	337
IV. ỨNG DỤNG CỦA HỢP CHẤT DỊ VÒNG.....	345
1. Hợp chất dị vòng trong hóa sinh.....	345
2. Hợp chất dị vòng trong hóa dược.....	348
V. HOÁ SINH.....	350
1. Giới thiệu	350
2. Enzym.....	350
BÀI TẬP HÓA SINH	355

Phân tích một số đề thi HSG.....382

Đề thi thử Lovebook440

CHƯƠNG VIII: POLYEN KHÁC

I. CẤU TRÚC

Không khác gì so với alken, chỉ khác là có nhiều trung tâm phản ứng dẫn đến khi phản ứng tỉ lệ 1:1 cần lựa chọn sao cho phù hợp với logic và đề bài yêu cầu.

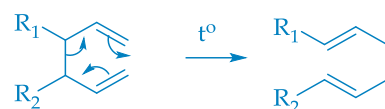
II. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

- Thể hiện đầy đủ các tính chất mà alken có.

1. Phản ứng [3,3]

- Phản ứng quan trọng nhất của nhóm này chính là phản ứng [3,3]

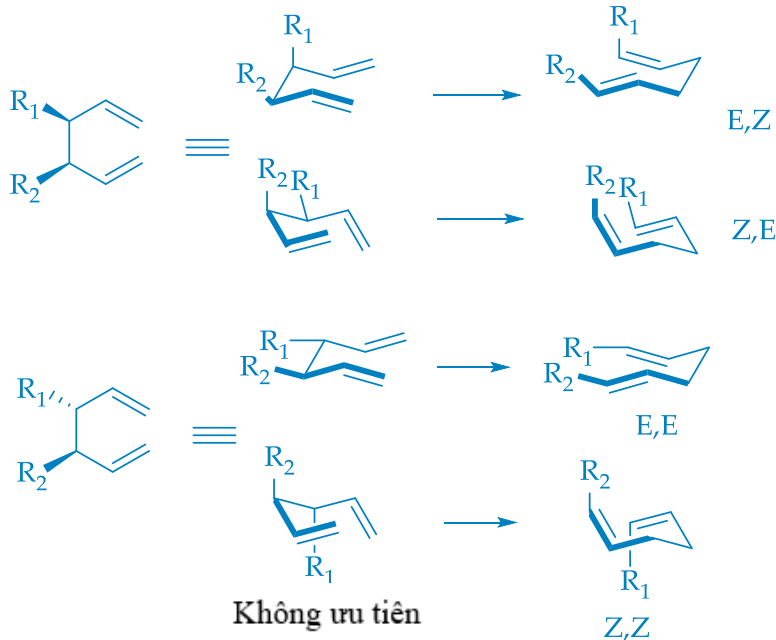
Phản ứng tổng quát



Dựa vào sự dịch chuyển electron và các liên kết mà phản ứng tạo ra sự biến đổi “vi diệu” trong phân tử và được ứng dụng rất nhiều trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Chúng ta cũng có thể dễ dàng nhận ra rằng, sản phẩm là một chất có đồng phân hình học. Để xác định sản phẩm thuộc đồng phân dạng nào, chúng ta xét cơ chế phản ứng theo cơ chế vòng 6 cạnh như sau:

STUDY TIPS

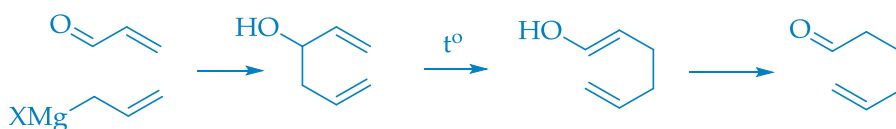
Với R_1 và R_2 cùng hướng trong không gian khi tham gia chuyển vị [3,3] sẽ thu được poluen có cấu hình E,Z hoặc Z, E trong khi R_1 và R_2 ngược hướng sẽ chủ yếu thu được poluen có cấu hình E,E.



Khi R_1 , R_2 không cùng hướng trong không gian, trường hợp tạo ra sản phẩm đồng phân Z,Z không được ưu tiên do 2 nhóm R_1 , R_2 đều nằm ở vị trí axial (không bền bằng các nhóm thế ở vị trí equatorial).

Ngoài dạng tổng quát với mạch toàn carbon và các nhóm thế alkyl thì dưới đây là các dạng biến thể có thể gặp trong các bài thi.

Chuyển vị Oxy-Cope

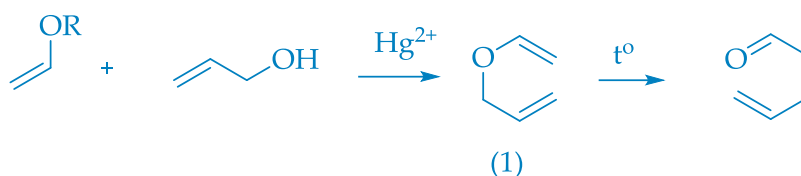


STUDY TIPS

Sản phẩm cuối cùng của phản ứng trên có thể thu được trực tiếp từ phản ứng đầu tiên nếu cộng theo hướng 1,4.

“Tại sao không sử dụng phản ứng trực tiếp để tổng hợp vinyl ete cần thiết mà phải sử dụng phản ứng trao đổi?”

Chuyển vị Claisen với allyl vinyl ete

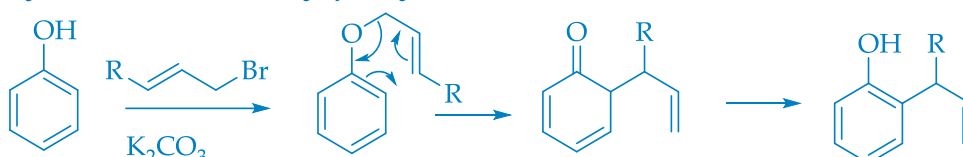


Phản ứng đầu tiên thực chất là phản ứng trao đổi alcol, rất hay được sử dụng để tổng hợp các dẫn xuất vinyl ete. Các vinyl ete ban đầu có thể được tổng hợp từ phản ứng A_E hay A_N của alcol vào alkin.

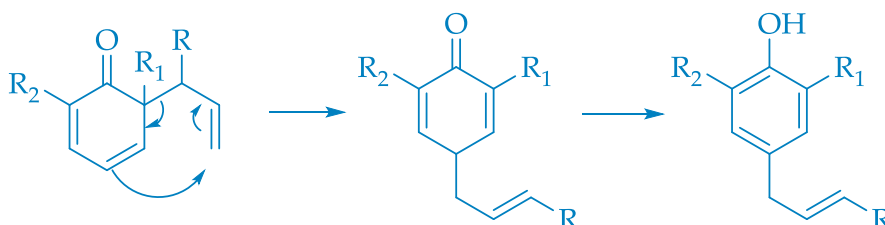
STUDY TIPS

Khi vị trí ortho bị chiếm, phản ứng chuyển vị sang vị trí para. Chú ý vị các nhóm thế ở mạch nhánh.

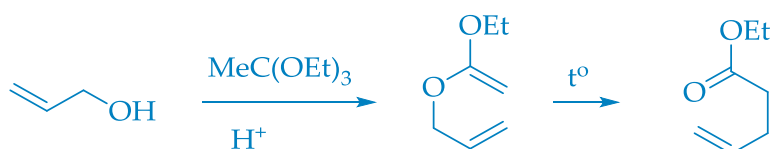
Chuyển vị Claisen với allyl phenyl ete



Trong phản ứng trên, nếu tất cả các vị trí ortho đều bị chiếm thì nhóm oxo không thể tautome hoá để tạo thành nhóm phenol, do đó tạo sản phẩm không bền. Khi đó, phản ứng tiếp tục chuyển vị một lần nữa.

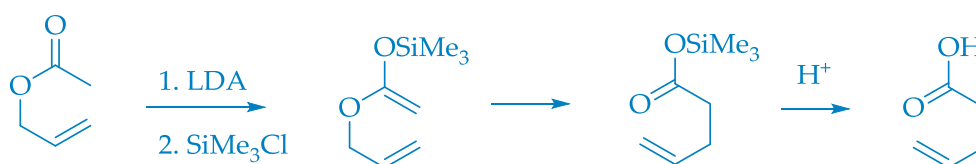


Chuyển vị Claisen với ortho este.



“Viết cơ chế phản ứng đầu tiên.”

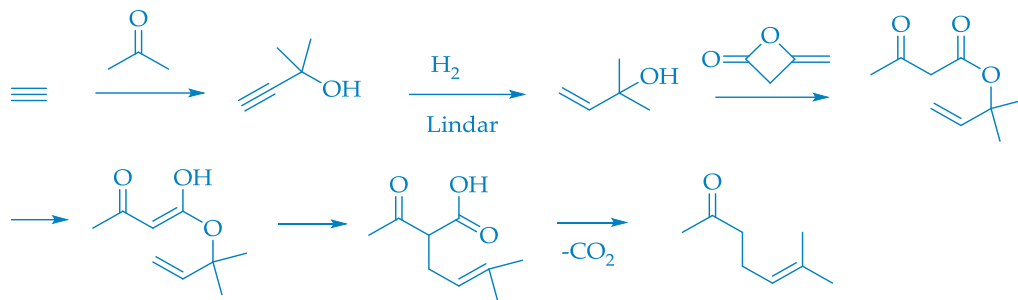
Chuyển vị Ireland-Claisen



Chúng ta hoàn toàn có thể sử dụng dạng enol trong môi trường kiềm của este để tạo ra sản phẩm cuối cùng, tuy nhiên hiệu quả của phản ứng không cao do chỉ có một lượng nhỏ dạng este tồn tại dưới dạng enol. Khi phản ứng với LDA rồi SiMe₃Cl thì phần lớn este chuyển sang dạng enol và dẫn xuất oxy-silyl dễ dàng được loại bỏ bằng dung dịch acid loãng.

Dạng este có thể tổng hợp từ alcol allylic và các dẫn xuất được hoạt hoá của acid acetic. Tuy nhiên, trong các bài tập có thể sử dụng 4-methylenoxetan-2-on (chất này được tạo thành từ phản ứng dime cetan) để phản ứng như sau:

"Viết cơ chế mở vòng 4 cạnh của 4-methylenoxetan-2-on bằng dẫn xuất alcol allylic?"



STUDY TIPS

Phản ứng này giúp chuyển dịch nhóm -OH thành -NH₂ theo chuyển vị allyl, chú ý vị trí nhóm R.

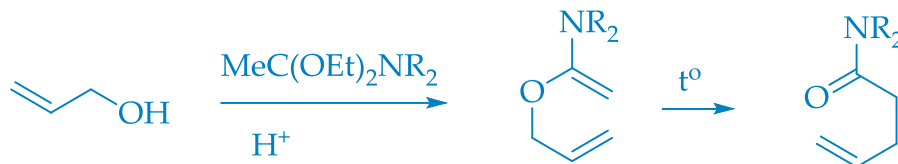
STUDY TIPS

Phản ứng [3,3] là phản ứng thuận nghịch

Chú ý

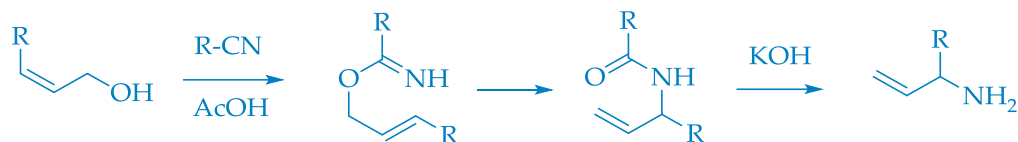
Rất nhiều phản ứng hữu cơ là thuận nghịch và phản ứng chuyển vị [3,3] cũng vậy, do đó, trong điều kiện phản ứng thì sản phẩm hoàn toàn có thể chuyển ngược thành chất ban đầu, do đó, phản ứng được ứng dụng rất rộng

Chuyển vị Claisen với O-allyl -N,N-dialkyl



Phản ứng này tương tự chuyển vị Claisen với ortho este, tuy nhiên, dẫn xuất ban đầu sử dụng có chút khác biệt nên sản phẩm là amid chứ không phải este.

Chuyển vị aza-Claisen



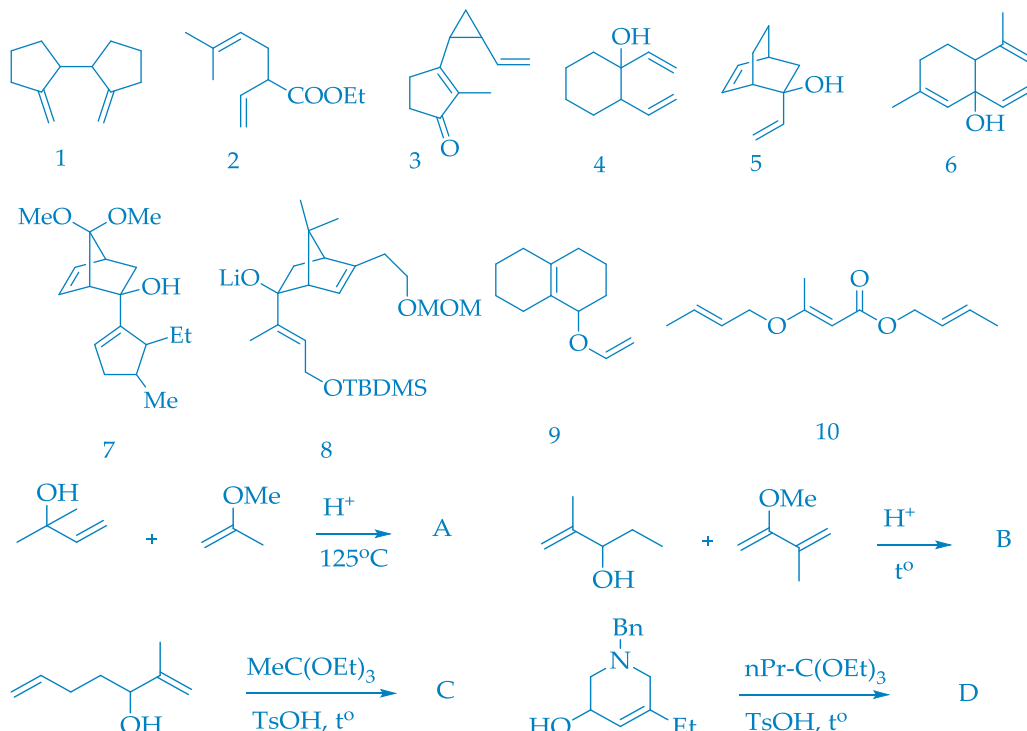
Chuyển vị Claisen với các vòng.



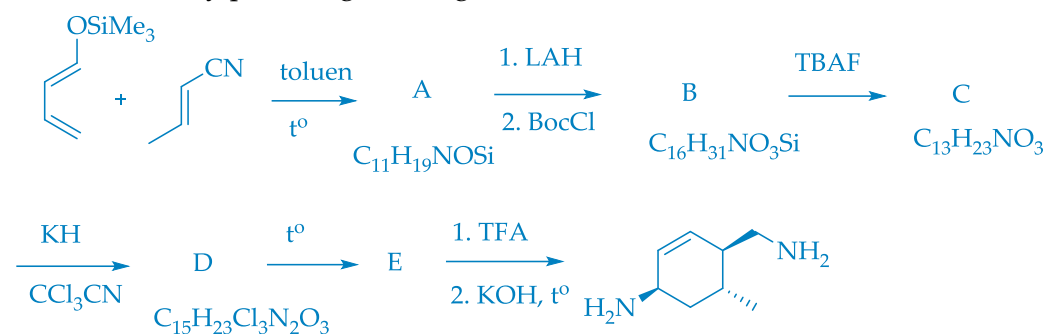
Đây cũng là một trong những phương pháp đơn giản và hiệu quả để tổng hợp các vòng lớn 7,8 cạnh.

Bài tập

Viết các sản phẩm của phản ứng chuyển vị [3,3]

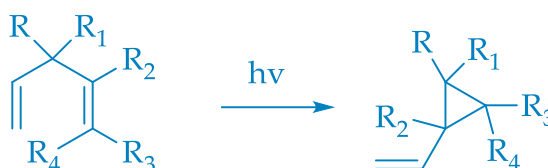


Hoàn thành dãy phản ứng sau và giải thích cấu hình chất E?

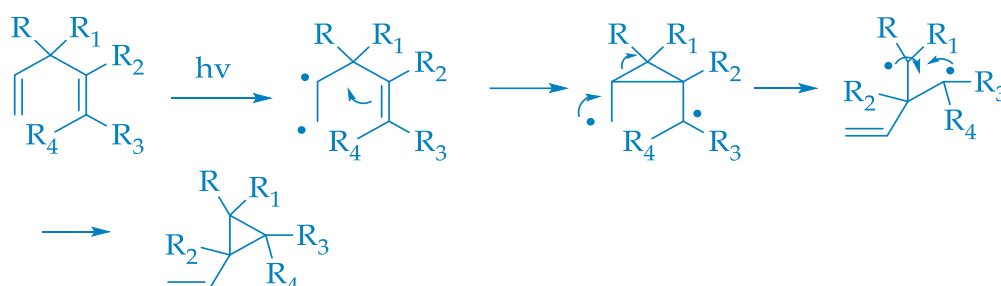


2. Phản ứng chuyển vị di π methan

Phản ứng chuyển vị di π methan là một phản ứng quang hoá có sự tham gia của dẫn xuất 1,4-dien để hình thành một dẫn xuất cyclopropan như sau:



Cơ chế



Dựa vào cơ chế trên, có thể thấy phản ứng có thể diễn ra theo rất nhiều hướng khác nhau với rất nhiều chất có thể thu được. Do đó, ứng dụng của phản ứng này trong các bài tập chủ yếu để viết các cơ chế, ít xuất hiện trong các dãy phản ứng do cấu trúc sản phẩm khó đoán (hoặc phải cho biết trước cấu trúc phân tử sản phẩm, nếu chỉ cho công thức phân tử thì rất khó đoán cấu trúc sản phẩm). Ngoài ra, một trong hai liên kết đôi C-C có thể được thay thế bằng 1 liên kết đôi C-dị tố như: C-N, C-O...

CHƯƠNG IX: ALKIN

I. CẤU TRÚC

Trong phân tử chứa một liên kết ba với 2 nguyên tử carbon lai hoá sp , liên kết này có mật độ electron rất cao. Do đó, nó có thể cộng hợp với vai trò là chất nucleophil (cho đi electron). Về phản ứng thì alkin chia thành 2 loại: phản ứng chung của alkin và phản ứng chỉ có ở alkin đầu mạch.

II. PHẢN ỨNG CHUNG

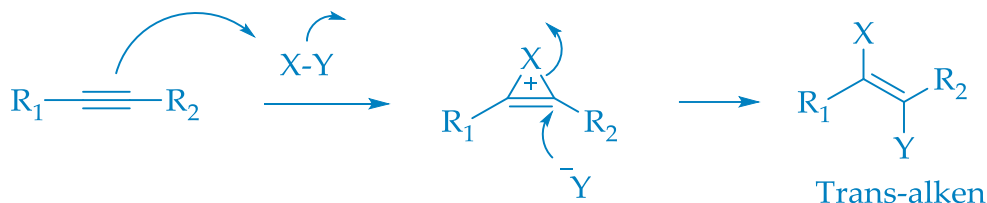
Các phản ứng chung giống với alken

III. PHẢN ỨNG CỘNG

1. Cộng electrophil A_E

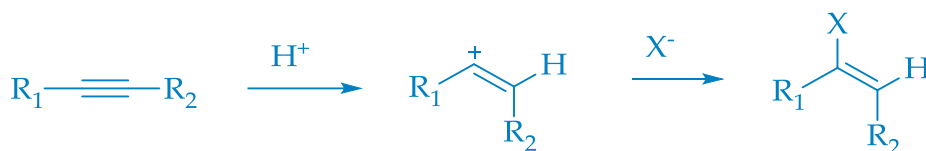
a. Cộng X-Y.

Phản ứng theo cơ chế giống với alken cộng X-Y, tuy nhiên do cấu trúc trung gian là vòng cyclopropan nên khả năng phản ứng của alkin kém hơn so với alken.



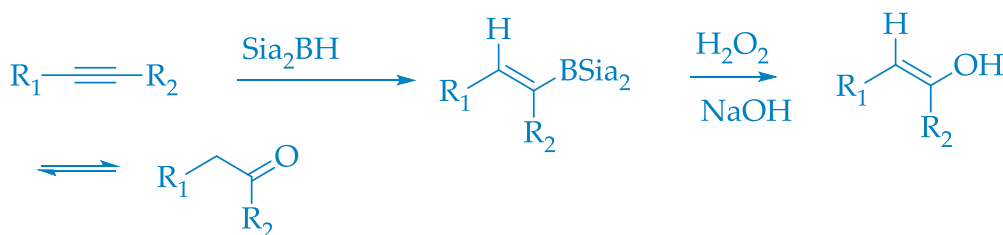
b. Cộng HX

Cơ chế tương tự alken cộng HX, với $X = OH$ thì có thêm xúc tác là $HgSO_4$



c. Cộng dẫn xuất của Bo

Các cơ chế cũng như tác nhân phản ứng giống phản ứng cộng với alken, tuy nhiên thay vì thu được alcol như alken thì alkin thu được aldehyd và ceton.

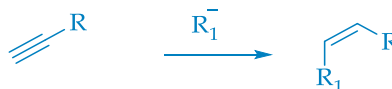


2. Cộng gốc A_R

Xem lại “Ba cơ chế cơ bản”

3. Cộng nucleophil A_N

Do nguyên tử carbon lai hoá sản phẩm có độ âm điện lớn hơn carbon lai hoá sp^2 của alken mà alkin có thể tham gia phản ứng cộng nucleophil.



STUDY TIPS

Alkin cộng halogen theo kiểu trans như alken nhưng khả năng cộng kém hơn alken.

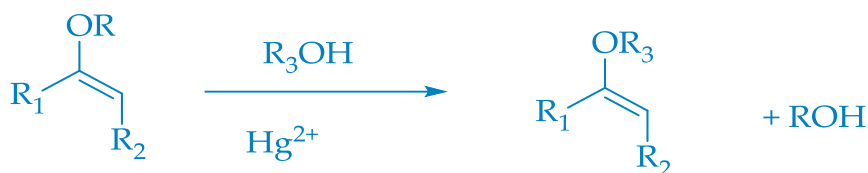
STUDY TIPS

Alkin cộng dẫn xuất boran rồi oxy hoá thu được aldehyd, ceton

STUDY TIPS

Vinyl ete thu được từ phản ứng này có thể tham gia chuyển vị [3,3]

Phản ứng được hoạt hoá khi R là một nhóm hút electron mạnh. Khi sử dụng alcolat để thực hiện phản ứng sẽ thu được vinyl ether, chất này có nhiều ứng dụng trong phản ứng [3,3]. Tuy nhiên, vinyl ete thường được tổng hợp theo phản ứng sau:



Phản ứng tương tự như phản ứng trao đổi alcol.

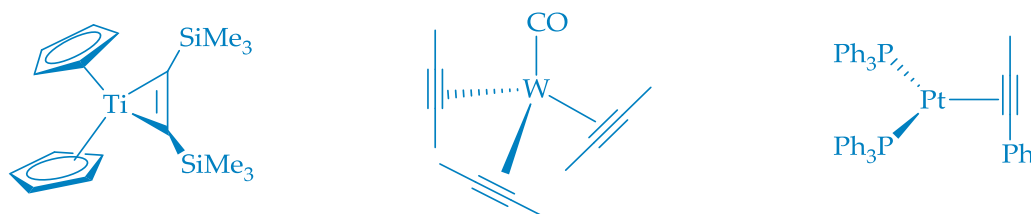
Chú ý: Các phản ứng trên đều tương tự như với alken, đọc lại phần alken để hiểu rõ thêm về phản ứng.

IV. PHẢN ỨNG TẠO PHỨC VỚI KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

STUDY TIPS

Alkin cũng tạo nhiều phức với kim loại chuyển tiếp như alken

Với mật độ electron cao ở liên kết ba, nên giống với alken nên alkin có khả năng tạo phức với kim loại chuyển tiếp, ví dụ:



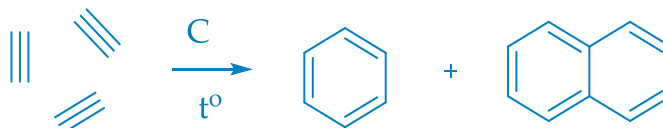
Các phức chất này sẽ là xúc tác cho chính alkin phối tử trong nhiều phản ứng hoá học.

1. Phản ứng oligome hoá

Trước đây, trong công nghiệp người ta thường dime hoá acetylen thành vinyl acetylen để tổng hợp 1,3-butadien dưới xúc tác của $\text{CuCl-NH}_4\text{Cl}/5^\circ\text{C}$, ở nhiệt độ cao hơn sẽ thu được divinyl acetylen.



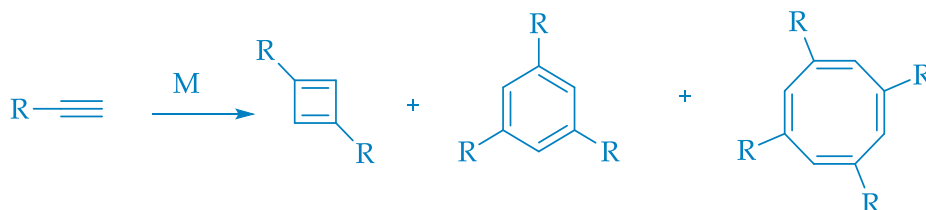
Trime hoá alkin thành hợp chất thơm dưới sự xúc tác của than hoạt tính, sản phẩm thu được rất nhiều tạp với hiệu suất rất thấp.



STUDY TIPS

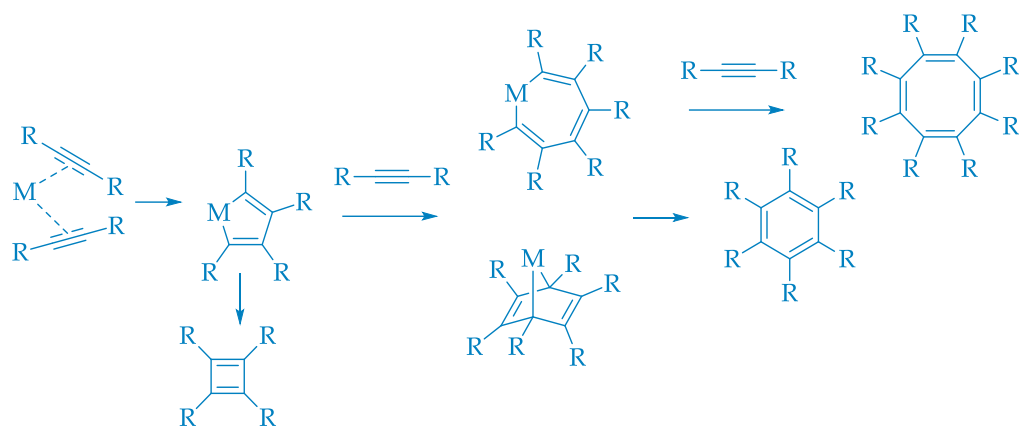
Với sự có mặt của các phức chất kim loại chuyển tiếp, phản ứng oligome hoá đạt hiệu suất tốt

Để cải tiến phương pháp trên, người ta sử dụng các xúc tác là các phức chất kim loại, các phức chất này làm tăng hiệu suất cũng như giảm nhiệt độ của phản ứng. Các phức chất hay sử dụng là dẫn chất của Ni, Co, Rh, Pd... (xem lại phần alken)



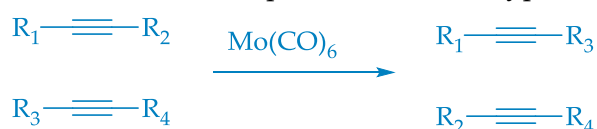
Các phản ứng có thể dime, trime, tetrame..., vị trí các nhóm thế cũng tùy từng điều kiện phản ứng và xúc tác được sử dụng. Cơ chế chung của các phản ứng

được mô tả như sau:

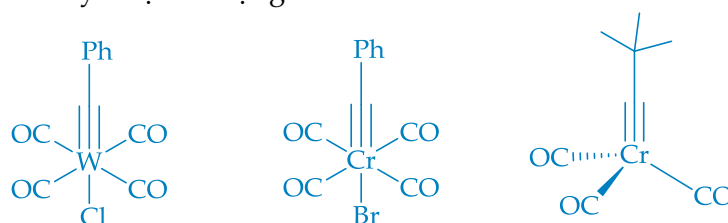


2. Phản ứng trao đổi alkin.

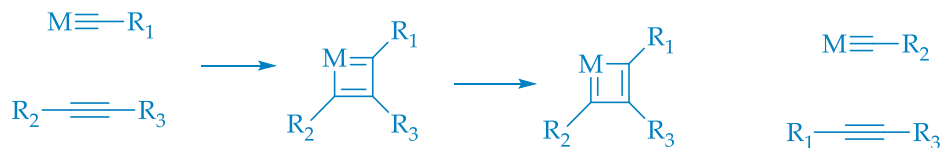
Cũng giống như phản ứng Grubbs trong phản ứng trao đổi alken, alkin cũng cho phản ứng tương tự với xúc tác là các phức chất của Molybden và Wolfram.



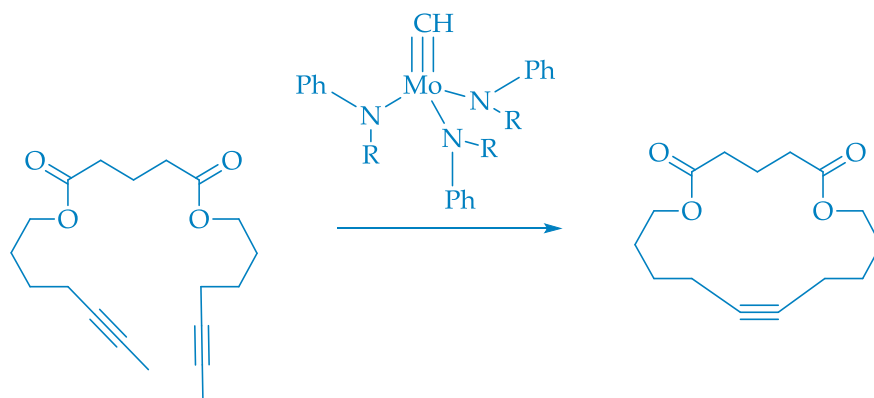
Một số xúc tác hay được sử dụng



Cơ chế

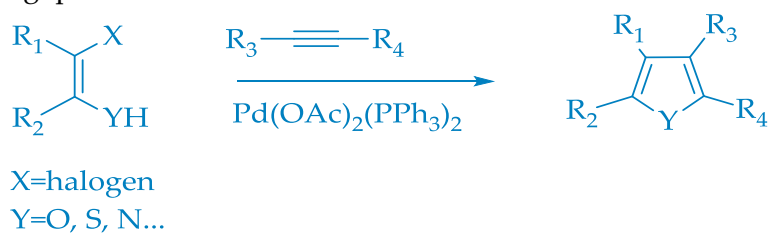


Ví dụ



3. Phản ứng với dẫn xuất halogen.

Phản ứng tổng quát



STUDY TIPS

Ứng dụng của phản ứng để tổng hợp các alkin thích hợp theo mong muốn cũng như tạo alkin vòng (vòng 8 cạnh trở lên).

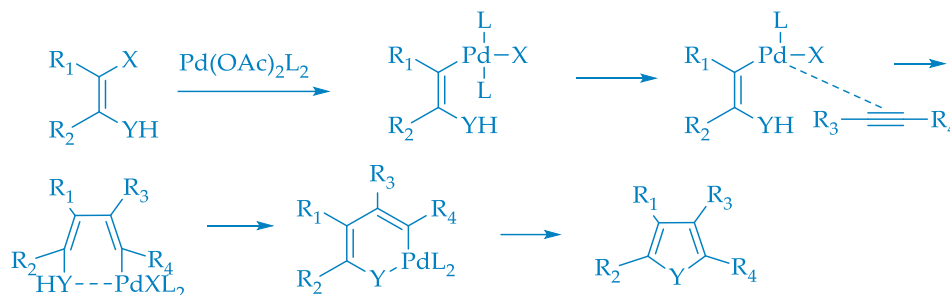
STUDY TIPS

Các phản ứng nối mạch này thường được xúc tác bằng các phức chất của Paladi hay Rhodi.

Cơ chế

STUDY TIPS

Các phản ứng này được ứng dụng để tổng hợp các dị vòng thơm 5 cạnh.



V. PHẢN ỨNG CỘNG ĐÓNG VÒNG

1. Phản ứng Diels-Alder

Xem lại phần alken liên hợp

2. Phản ứng Pauson – Khand

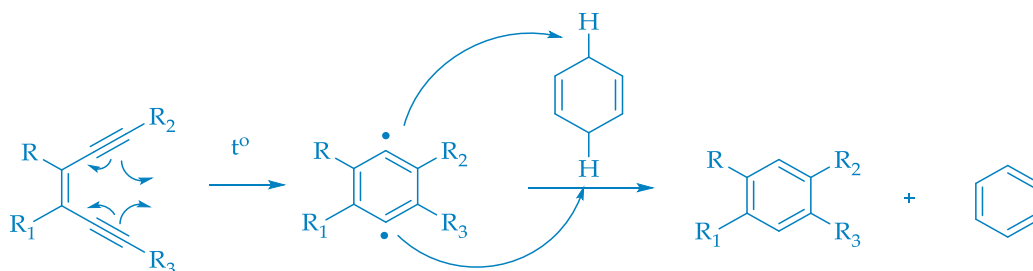
Xem lại phần alken

3. Phản ứng vòng hoá Bergman

Phản ứng Bergman là phản ứng chuyển dịch các liên kết bội của endiin (một nối đôi và 2 nối ba gần nhau) dưới sự xúc tác của nhiệt độ cũng như sự tham gia của các chất có thể cho hydro.

STUDY TIPS

Phản ứng Bergman được sử dụng để tổng hợp dẫn xuất benzen thế.

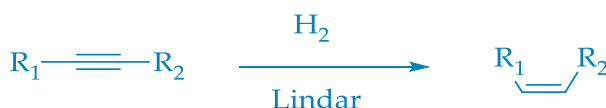


Chất cung cấp hydro hay gặp nhất là 1,4-cyclohexadien. Ngoài ra, ở trạng thái gốc trung gian nếu bổ sung thế gốc tự do khác vào thì sẽ thu được các sản phẩm tương ứng.

VI. PHẢN ỨNG KHỬ HOÁ

1. Tạo cis-alken

- Sử dụng H_2 /Lindlar hoặc H_2 /PbSO₄-BaCO₃ hoặc Pd/C-quinolin/pyridin
- Các xúc tác này đều có đặc điểm là thêm một chất làm giảm hoạt tính xúc tác nên phản ứng chỉ dừng lại ở alken. Cơ chế phản ứng tương tự như hydro hoá alken nên phản ứng là phản ứng cộng syn, do đó alken thu được sẽ ở dạng cis-alken.



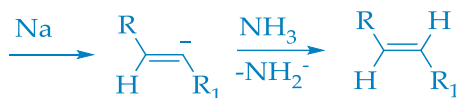
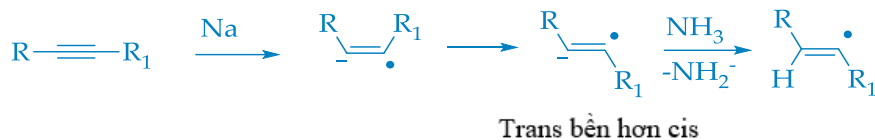
- Sử dụng diimid (xem lại phần alken)

2. Tạo trans-alken

- Sử dụng các kim loại kiềm trong dung môi NH₃, ví dụ như Li/NH₃; Na/NH₃..

STUDY TIPS

H_2 /Lindlar tạo cis-alken và Li/NH₃ tạo trans-alken. Phản ứng không tạo alkan.



Các cis, trans-alken rất hữu ích trong việc tổng hợp các chất có tính quang hoạt, nhất là khi sử dụng các phản ứng đóng vòng như Diels-Alder, [3+2]...

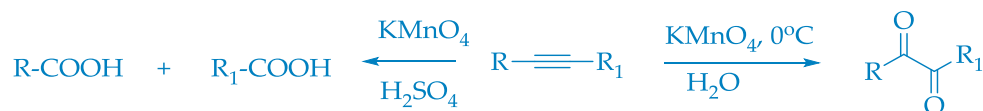
3. Tạo alkan

Các alkan được tạo ra khi sử dụng hydro hoá bằng các xúc tác kim loại chuyển tiếp như phản ứng hydro hoá alken.

VII. PHẢN ỨNG OXY HOÁ

1. Oxy hoá bằng KMnO₄

Sử dụng KMnO₄ loãng lạnh, pH trung tính hoặc kiềm sẽ thu được dẫn xuất diceton còn nếu sử dụng KMnO₄ trong môi trường acid hoặc đun nóng thì sẽ thu được các acid.

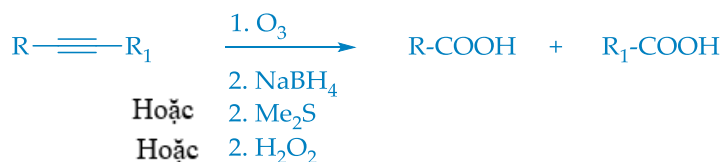


STUDY TIPS

Ozon phân alkin chỉ ra dẫn xuất acid carboxylic.

2. Phản ứng ozon phân

Không giống như ozon phân alken, dù có sử dụng xúc tác gì trong bước thứ hai của phản ứng ozon phân thì cũng đều thu được các dẫn xuất acid (trừ các chất khử có thể khử acid carboxylic)



Các phản ứng oxy hoá này có thể hữu ích trong các bài tập xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ.

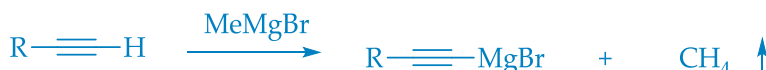
VIII. ALKIN ĐẦU MẠCH

1. Tính acid của H trong alkin đầu mạch

Theo nghiên cứu, alkin đầu mạch có tính acid lớn hơn cả NH₃, do đó, người ta hay sử dụng NaNH₂ để tạo muối natri của alkin đầu mạch



Điện tích âm trong alkynyl carbanion được bền hoá bởi carbon lai hoá sản phẩm hút electron mạnh do đó, đôi electron được giải toả một phần. Hydro của alkin-1 có tính acid, do đó, nó có khả năng phản ứng với các base mạnh để tạo thành muối, cũng như phản ứng với hợp chất cơ magie để tạo các alkan.



STUDY TIPS

Muối natri của alkin-1 thường được sử dụng như một tác nhân có tính nucleophil.

Ngoài ra, nó cũng dễ dàng tạo muối với các ion kim loại chuyển tiếp như Ag, Co... tạo các muối có màu.

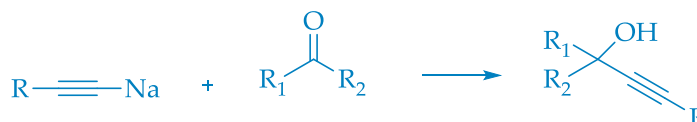
STUDY TIPS

Phản ứng của alkin-1 với aceton thường được sử dụng để bảo vệ alkin đầu mạch, muốn loại bỏ nhóm bảo vệ người ta thường đun trong KOH/i-PrOH.

2. Tính nucleophil của alkynyl carbanion

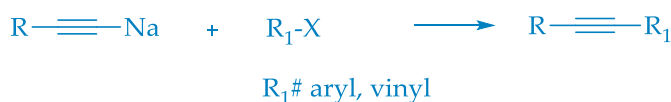
Do alkynyl carbanion được bền hoá nên nó có thể thể hiện như một chất có tính nucleophil và tham gia mọi phản ứng mà một chất có tính nucleophil có thể thực hiện như: A_N ; S_N ; xúc tác cho phản ứng tách...

a. Cộng hợp với hợp chất carbonyl



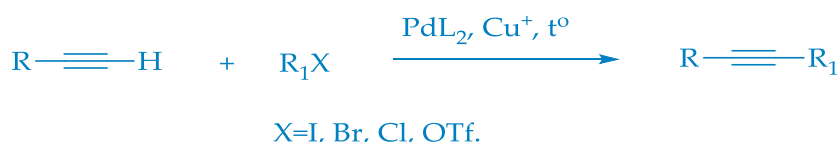
Nếu sử dụng acetylen thì có thể phản ứng theo tỉ lệ 1:2, khi đó, ta sẽ thu được 1 hợp chất có tính đối xứng với 2 nhóm -OH. Các alkin-1 đều có thể phản ứng trực tiếp được với các hợp chất carbonyl, tuy nhiên, để tăng hiệu quả của phản ứng, người ta thường chuyển sang dạng muối với natri.

b. Thế nucleophil với dẫn xuất halogen để tạo alkin giữa mạch.



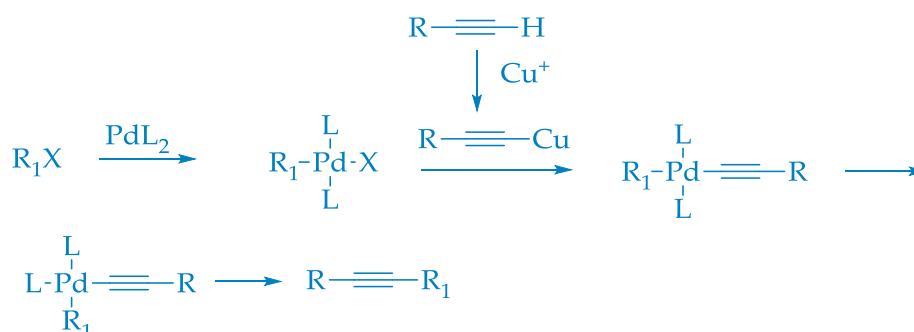
Dẫn xuất halogen dễ dàng tham gia phản ứng thế nucleophil với alkynyl carbanion với R_1 thường là gốc alkyl. Dẫn xuất iodo dễ phản ứng nhất, khả năng phản ứng giảm dần cho đến dẫn xuất fluo.

Với R_1 là aryl hay alkenyl thì phản ứng này xảy ra với hiệu suất rất thấp do liên kết chắc chắn C-X. Để tạo các hợp chất có nối đôi gần với nối ba mà sử dụng alkin-1 thì người ta sử dụng phản ứng Sonogashira.

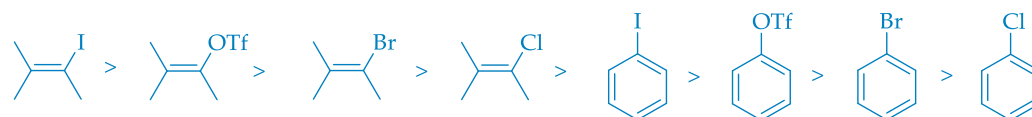


Xúc tác là các phức chất của Pd được đề cập rất nhiều trong các phần trước.

Cơ chế



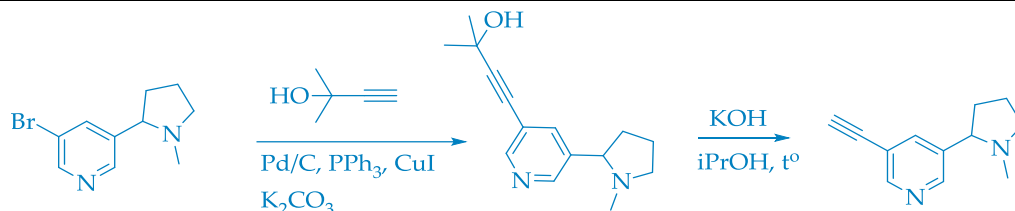
Về khả năng phản ứng của các nhóm thế -X:



Ví dụ

STUDY TIPS

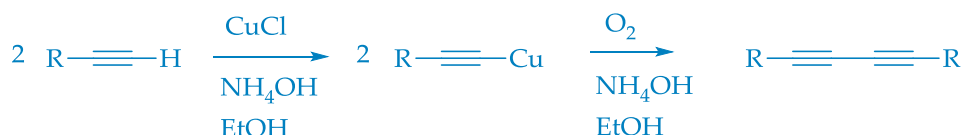
Các aryl, vinyl halogen không tham gia phản ứng thế nucleophil với muối của alkin-1. Trong điều kiện phản ứng cơ bản



3. Phản ứng ghép đôi.

a. Phản ứng Glaser

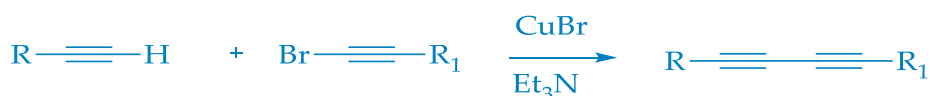
Đây là phản ứng khá cổ điển khi được Carl Andreas Glaser sử dụng năm 1869 với xúc tác là muối đồng (I), thêm chất oxy hoá là oxy.



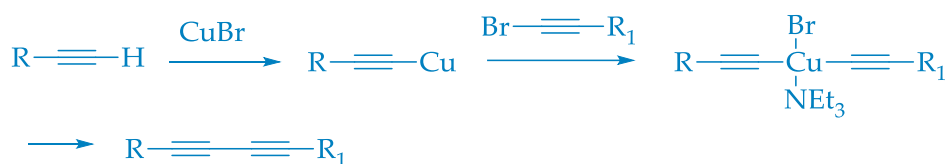
Dễ dàng nhận thấy rằng, nếu sử dụng 2 phân tử $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ sẽ thu được sản phẩm đối xứng. Khi sản phẩm mong muốn là hợp chất không đối xứng, khi đó phản ứng Glaser sẽ không hiệu quả do phải sử dụng 2 alkin-1 khác nhau (thu được 3 sản phẩm)

b. Phản ứng Cadiot – Chodkiewicz

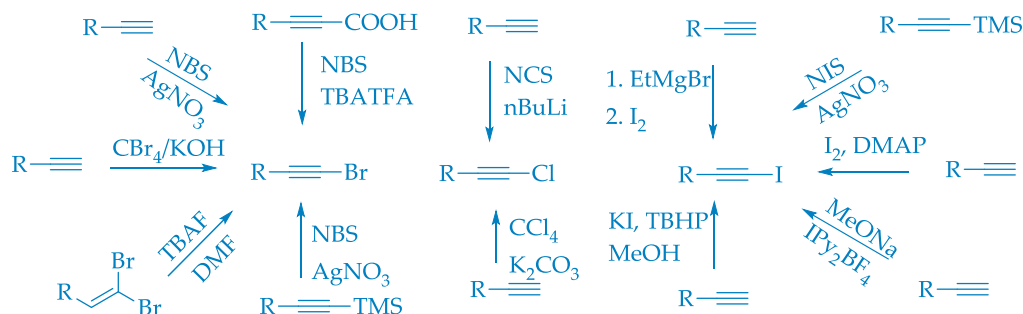
Để khắc phục nhược điểm trên của phản ứng Glaser, chúng ta có thể sử dụng phản ứng Cadiot:



Xúc tác của phản ứng cũng sử dụng muối đồng (I) nhưng có bổ sung thêm amin. Cơ chế



Các dẫn xuất 1-halo alkin có thể tổng hợp theo các con đường sau:



STUDY TIPS

Phản ứng Glaser chỉ phù hợp để tổng hợp diin đối xứng

STUDY TIPS

Phản ứng Cadiot – Chodkiewicz được sử dụng để tổng hợp diin không đối xứng.