

B – DẠY HỌC CÁC BÀI CỤ THỂ

Bài 46

BENZEN VÀ ANKYL BENZEN

I – MỤC TIÊU BÀI HỌC

1. Kiến thức

HS biết :

- Cấu trúc electron của phân tử benzen.
- Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp của ankybenzen.
- Tính chất vật lí, tính chất hoá học của benzen và ankybenzen.

HS hiểu : Sự liên quan giữa cấu trúc phân tử và tính chất hoá học của benzen.

2. Kỹ năng

HS vận dụng :

Dựa vào quy tắc thế ở nhân benzen để viết pthh điều chế các dẫn xuất của benzen và ankybenzen.

II – CHUẨN BỊ

GV : Mô hình phân tử benzen.

HS : Ôn lại tính chất của hydrocacbon no, hydrocacbon không no.

III – GỢI Ý TỔ CHỨC HOẠT ĐỘNG DẠY HỌC

I – CẤU TRÚC, ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

Hoạt động 1 (trọng tâm)

1. Cấu trúc của phân tử benzen

HS quan sát sơ đồ và mô hình phân tử benzen, rút ra nhận xét :

- Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen ở trạng thái lai hoá sp^2 .
- Sáu orbital p của 6 nguyên tử C xen phủ bên với nhau tạo thành hệ liên hợp π chung cho cả vòng benzen.
- Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen tạo thành một lục giác đều. Cả 6 nguyên tử C và 6 nguyên tử H cùng nằm trên một mặt phẳng.

GV hướng dẫn HS hai kiểu CTCT của phân tử benzen đều được dùng để biểu diễn cấu tạo của benzen.

Hoạt động 2

2. Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp

HS tìm hiểu CTCT thu gọn một số đồng đẳng của benzen, rút ra nhận xét :

– Các ankylbenzen hợp thành dãy đồng đẳng của benzen có công thức chung là C_nH_{2n-6} với $n \geq 6$.

– Ankylbenzen có đồng phân mạch cacbon và đồng phân vị trí nhóm thế trên vòng benzen.

– Có hai cách gọi tên ankylbenzen.

II – TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Hoạt động 3

1. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng

HS nghiên cứu bảng 7.1 trong SGK, rút ra nhận xét về t_{nc} ; t_s ; khối lượng riêng của các hidrocarbon thơm.

+ Nhiệt độ nóng chảy nhìn chung giảm dần, có sự bất thường ở *p*-xilen ; *o*-xilen ; *m*-xilen.

+ Nhiệt độ sôi tăng dần.

+ Khối lượng riêng của các hidrocarbon thơm nhỏ hơn $1g/cm^3$, các hidrocarbon thơm nhẹ hơn nước.

Hoạt động 4

2. Màu sắc, tính tan và mùi

GV làm thí nghiệm : hoà tan benzen trong nước và trong xăng ; hoà tan iot, lưu huỳnh trong benzen.

HS nhận xét về màu sắc, tính tan của benzen.

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Hoạt động 5 (trọng tâm)

• HS phân tích đặc điểm cấu tạo của benzen : mạch vòng, tạo hệ liên hợp, vì vậy nhân benzen khá bền. Các hidrocarbon thơm có hai trung tâm phản ứng là nhân benzen và mạch nhánh.

• GV hướng dẫn HS suy luận khả năng tham gia các phản ứng hoá học của hidrocarbon thơm.

1. Phản ứng thế

a) Phản ứng halogen hoá

• HS viết các pthh của phản ứng thế của benzen, toluen với Br_2 .

GV bổ sung điều kiện phản ứng, lưu ý HS :

Trạng thái chất tham gia phản ứng : brom khan, xúc tác Fe, phân biệt sản phẩm phản ứng khi có xúc tác Fe và khi có điều kiện chiếu sáng.

b) Phản ứng nitro hoá

• GV gợi ý HS viết pthh của benzen và toluen phản ứng với HNO_3 . Lưu ý HS điều kiện phản ứng.

Ảnh hưởng của nhóm thế của nhân thơm tới mức độ phản ứng và hướng phản ứng.

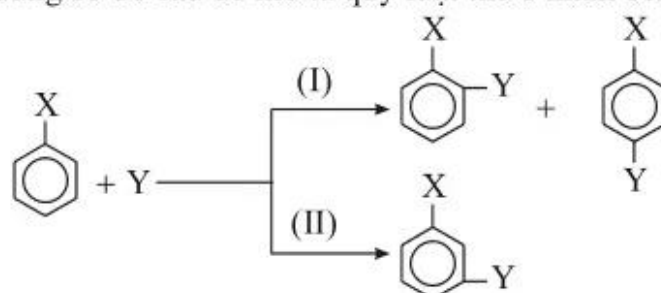
Toluen tham gia phản ứng nitro hoá *dễ dàng hơn benzen* và tạo thành sản phẩm thế vào vị trí *ortho* và *para*.

c) Quy tắc thế ở vòng benzen

Hoạt động 6

HS nhận xét sản phẩm phản ứng thế để rút ra quy tắc thế ở vòng benzen.

GV có thể dùng sơ đồ sau để mô tả quy luật thế ở nhân benzen :



– Hướng (I) : khi X là $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, ... phản ứng thế dễ hơn benzen và định hướng vào vị trí *ortho* ; *para*.

– Hướng (II) khi X là $-\text{NO}_2$; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$... phản ứng thế khó hơn benzen và định hướng vào vị trí *meta*.

d) Cơ chế phản ứng thế ở vòng benzen

Hoạt động 7

GV trình bày cơ chế phản ứng thế ở vòng benzen, HS áp dụng viết cơ chế cho một phản ứng tương tự.

Hoạt động 8

2. Phản ứng cộng

• GV làm thí nghiệm cho benzen vào dung dịch brom (dung môi là CCl_4), HS quan sát, nhận xét hiện tượng : Benzen và ankylbenzen không làm mất màu dung dịch brom (không tham gia phản ứng cộng).

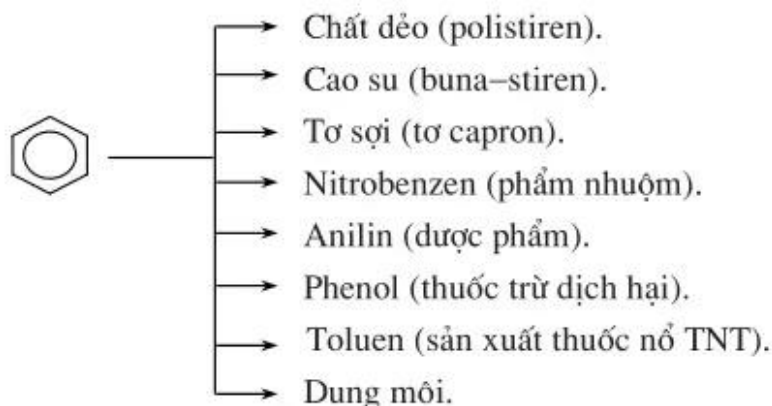
+ Điều chế từ ankan, hoặc xicloankan.

GV hướng dẫn HS viết một số pthh theo sơ đồ trong SGK.

Hoạt động 11

2. Ứng dụng

GV dùng tranh hoặc bảng phụ giới thiệu sơ đồ ứng dụng của benzen và một số aren :



IV – HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP TRONG SGK

1. a) S; b) Đ; c) S;
d) Đ; e) Đ; g) S.

2. Sở dĩ người ta biểu diễn CTCT của benzen bằng một hình lục giác đều với 1 vòng tròn ở trong vì :
- 6 nguyên tử C và 6 nguyên tử H trong phân tử benzen đều nằm trên một mặt phẳng.
 - Các góc hoá trị đều bằng 120° .
 - Các liên kết C – C có độ dài bằng nhau.
 - 6 obitan p xen phủ bên hình thành một hệ liên hợp π chung cho cả phân tử.

3. Chất có thể chứa vòng benzen có $\pi + v \geq 4$.

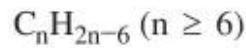
a) $C_8H_6Cl_2$; d) $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$.

Chất không thể chứa vòng benzen có $\pi + v < 4$.

b) $C_{10}H_{16}$: độ bất bão hoà = 3.

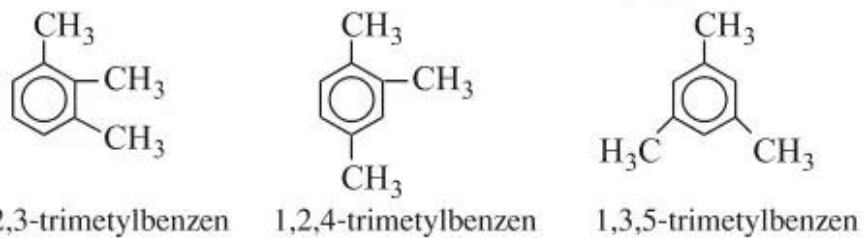
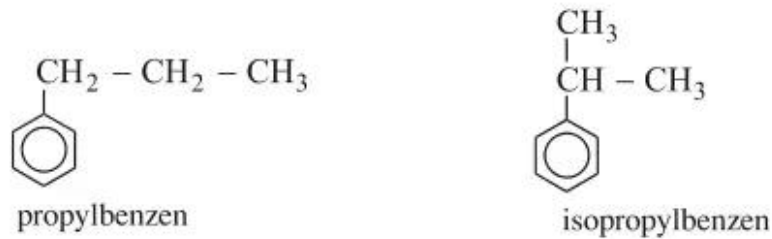
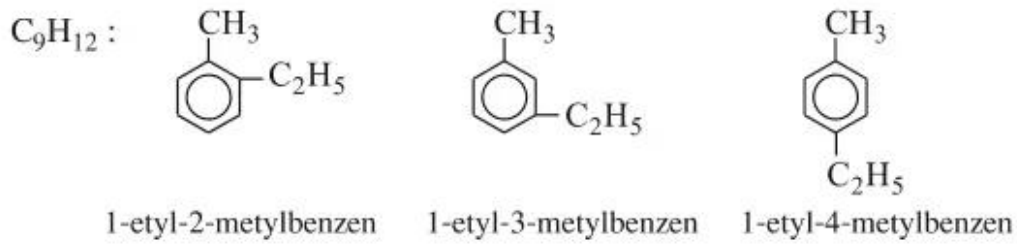
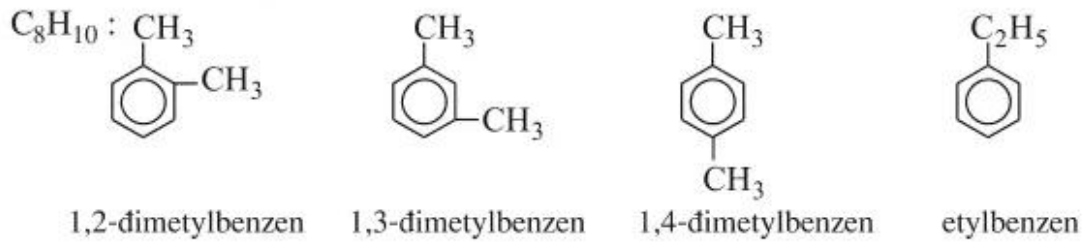
c) $C_9H_{14}BrCl$.

4. a) Xuất phát từ công thức chung trong dãy đồng đẳng của benzen :

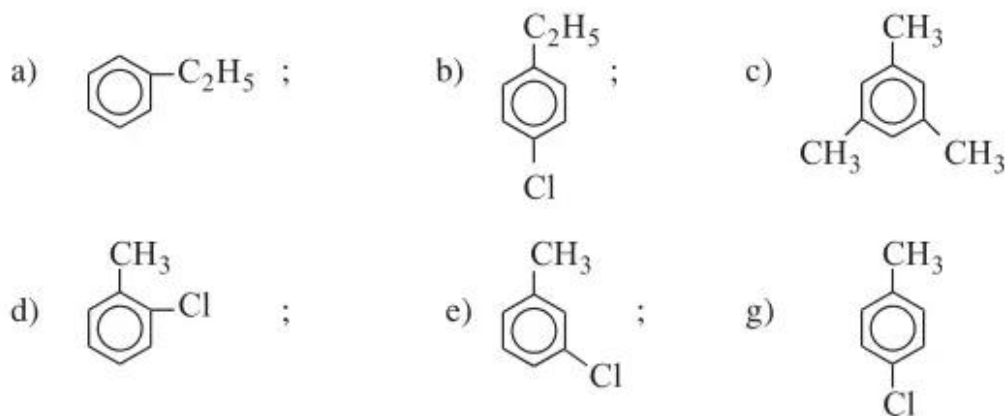


Nên đồng đẳng có chứa 8 C : C_8H_{10} ; Đồng đẳng có chứa 9 C : C_9H_{12} .

b) Viết các đồng phân :



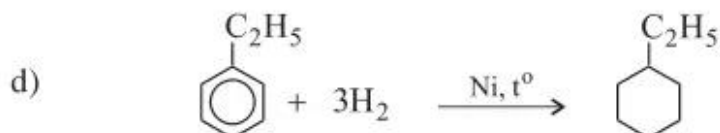
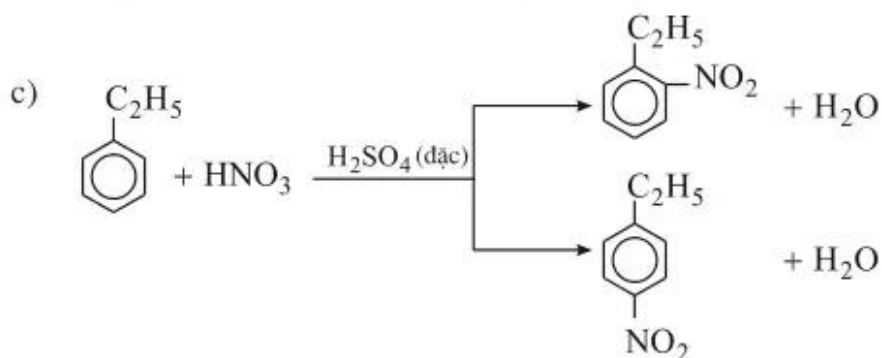
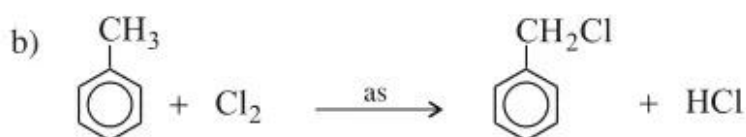
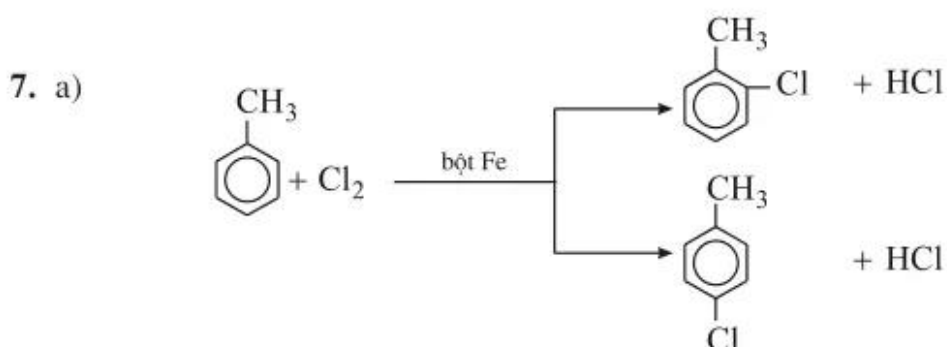
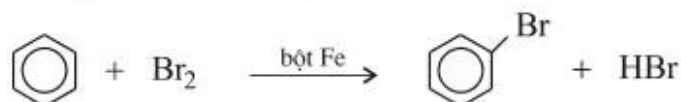
5.



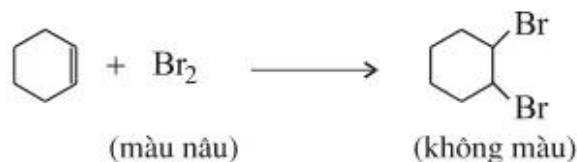
6. a) Cho benzen vào ống nghiệm chứa dung dịch brom trong nước, lắc kĩ có hiện tượng : chất lỏng phân thành hai lớp, lớp chất lỏng trên là dung dịch brom trong benzen có màu vàng, lớp dưới là nước không màu. Vì benzen không phản ứng với nước brom nhưng hoà tan brom tốt hơn nước.

b) Cho brom lỏng vào ống nghiệm chứa benzen, lắc rồi để yên thì tạo thành dung dịch và màu brom nhạt đi do brom tan tốt trong benzen.

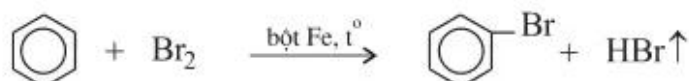
c) Cho thêm bột Fe vào ống nghiệm ở thí nghiệm b) rồi đun nhẹ : Có khí thoát ra, màu brom nhạt dần. Do cấu tạo đặc biệt của benzen nên benzen chỉ tác dụng với Br₂ khan khi có bột Fe. Khí thoát ra là khí HBr.



8. Lấy vào mỗi ống nghiệm đã đánh số thứ tự lượng nhỏ của một trong các chất trên. Cho vào mỗi ống một lượng dung dịch brom trong CCl_4 . Nếu ống nghiệm nào làm nhạt màu dung dịch brom thì ống nghiệm ban đầu là xiclohexen.

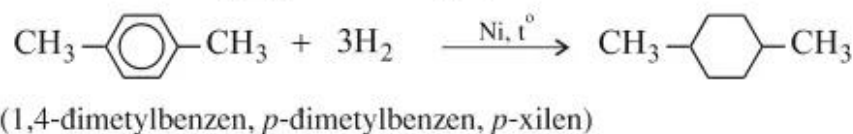


Tiếp tục thêm brom vào hai ống nghiệm còn lại, thêm tiếp một ít bột Fe làm xúc tác. Đun nóng cả hai ống nghiệm. Đưa vào miệng hai ống nghiệm một mẩu giấy quỳ tím ẩm. Quan sát thấy ống nghiệm nào giấy quỳ hoá đỏ thì ống đó đựng benzen.



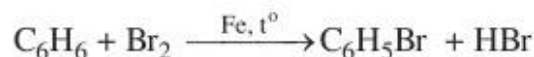
Ống còn lại đựng xiclohexan.

9. Vì C_8H_{10} không làm mất màu dung dịch brom $\Rightarrow \text{C}_8\text{H}_{10}$ là hợp chất thơm, vì nếu là hợp chất không no thì đã làm mất màu dung dịch brom. Khi hidro hoá mạch C không bị biến đổi, vì vậy từ CTCT của 1,4 - dimethylxiclohexan ta suy ra CTCT của C_8H_{10} và viết được pthh như sau :



10. a) Tương tự như hình 7.3 SGK.

b) Pthh :

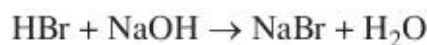


$$\text{Số mol } \text{C}_6\text{H}_6 = \frac{100,0,879}{78} = 1,127 \text{ (mol)}$$

Số mol Br_2 cần dùng là 1,127 mol

$$\text{Vậy thể tích } \text{Br}_2 \text{ cần dùng là } \frac{1,127 \cdot 160}{3,1} = 58,168 \text{ (ml)}.$$

c) Số mol HBr sinh ra : 1,127 mol

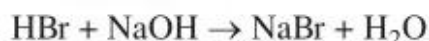


Số mol NaOH cần dùng để hấp thụ hết HBr : 1,127 mol.

Khối lượng NaOH : 45,08 g.

d) Hỗn hợp sau phản ứng gồm : $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; HBr ; C_6H_6 (dư) ; Br_2 (dư).

Rửa hỗn hợp bằng dung dịch kiềm :



Chiết lấy hỗn hợp $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ và C_6H_6 .

Chung cất, đuổi benzen và thu brombenzen ở nhiệt độ gần 156°C .

e) Hiệu suất phản ứng :

– Khối lượng brombenzen theo lí thuyết : $1,127.157 = 176,94$ (g)

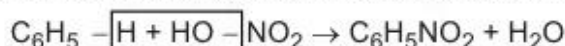
– Thể tích brombenzen : $\frac{176,940}{1,495} = 118,35$ (ml)

– Hiệu suất phản ứng : $\frac{80,00}{118,35} \cdot 100\% = 67,60\%$.

V – THÔNG TIN BỔ SUNG

Phản ứng nitro hoá benzen

Phản ứng nitro hoá benzen bằng axit nitric thường được viết :



Trong thực nghiệm, người ta có thể dùng tác nhân nitro hoá (đúng ra là chất tạo tác nhân) là HNO_3 đậm đặc hoặc hỗn hợp của HNO_3 với chất khác, phổ biến hơn cả là hỗn hợp HNO_3 đậm đặc và H_2SO_4 đậm đặc.

Nói về vai trò của axit sunfuric, trong một số tài liệu người ta cho rằng axit sunfuric dùng để hút nước sinh ra trong phản ứng, do đó ngăn cản được quá trình nghịch tức là quá trình thủy phân nitrobenzen. Nghiên cứu một cách tỉ mỉ cho thấy rằng quan niệm đó không đúng, vì nhiều nguyên nhân :

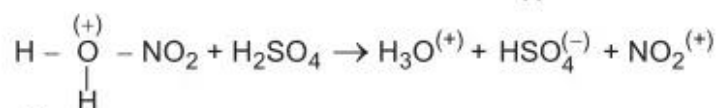
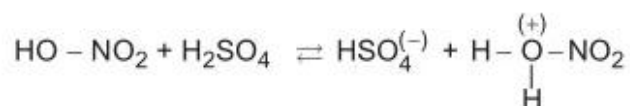
– Phản ứng nitro hoá không phải là phản ứng thuận nghịch, sản phẩm nitro hoá (nitrobenzen) không tác dụng được với nước.

– Nếu như H_2SO_4 dùng để hút nước như quan niệm ở trên thì khi thay nó bằng một chất hút nước mạnh như P_2O_5 chẳng hạn, phản ứng nitro hoá cũng phải được xúc tiến nhưng thực tế khi cho P_2O_5 vào hỗn hợp phản ứng không thấy có sự thay đổi gì đáng kể.

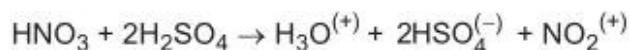
Nếu như H_2SO_4 dùng để hút nước thì một axit mạnh khác không có khả năng hút nước như HClO_4 chẳng hạn, ắt không thể thay thế H_2SO_4 để xúc tiến phản ứng được ; thực tế HClO_4 lại cũng xúc tiến phản ứng nitro hoá.

Vậy vai trò của axit sunfuric trong phản ứng nitro hoá là gì ? Trước hết, có thể nói H_2SO_4 dùng để tạo ra một môi trường axit mạnh.

Trong hỗn hợp phản ứng, với tính cách là một axit mạnh, H_2SO_4 sẽ tác dụng với HNO_3 để tạo ra tác nhân electrophin rất hoạt động là ion nitroni $\text{NO}_2^{(+)}$:

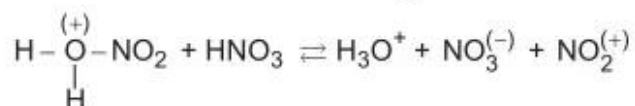
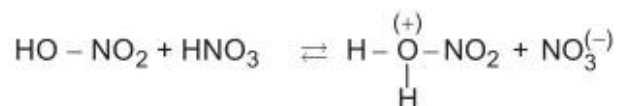


hay là :



Sự có thực của phản ứng trên và nhất là sự có mặt của cation $\text{NO}_2^{(+)}$ được xác nhận bằng các kết quả nghiên cứu hàn nghiệm và nghiên cứu quang phổ của hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Mặt khác người ta còn điều chế và tách ra riêng biệt một số muối của ion nitroni, thí dụ nitroni peclorat $[\text{NO}_2]^+ [\text{ClO}_4]^-$.

Khi không có H_2SO_4 chỉ có HNO_3 đậm đặc, phản ứng nitro hoá cũng xảy ra được, nhưng thường rất chậm (trừ khi hợp chất thơm bị nitro hoá có khả năng phản ứng cao) vì vậy hàm lượng ion $\text{NO}_2^{(+)}$ sinh ra trong quá trình sau đây rất thấp :



Nếu cho thêm H_2SO_4 đậm đặc vào, các cân bằng trên sẽ chuyển dịch về phía tạo ra ion $\text{NO}_2^{(+)}$; Trái lại, nếu cho thêm anion NO_3^- vào, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều ngược lại.

Như vậy, vai trò của axit sunfuric là xúc tiến việc chuyển hoá HNO_3 thành ion electrophin mạnh $\text{NO}_2^{(+)}$.

(Theo : "Một số phản ứng trong hoá học hữu cơ", Trần Quốc Sơn, NXBGD)