

Bài
46

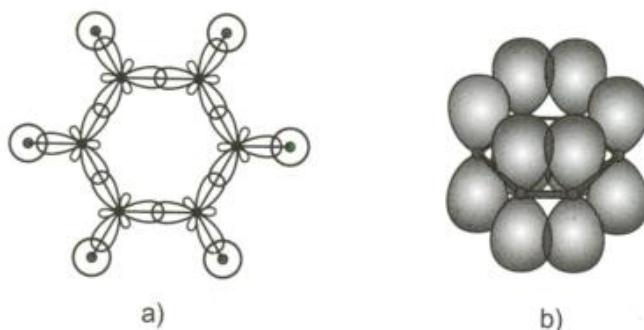
BENZEN VÀ ANKYLBENZEN

- Hiểu sự liên quan giữa cấu trúc phân tử và tính chất của benzen.
- Biết đồng đẳng, đồng phân, danh pháp và tính chất của ankylbzenen.
- Vận dụng quy tắc thế ở nhân benzen để tổng hợp các dẫn xuất của benzen.

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

1. Cấu trúc của phân tử benzen

a) Sự hình thành liên kết trong phân tử benzen

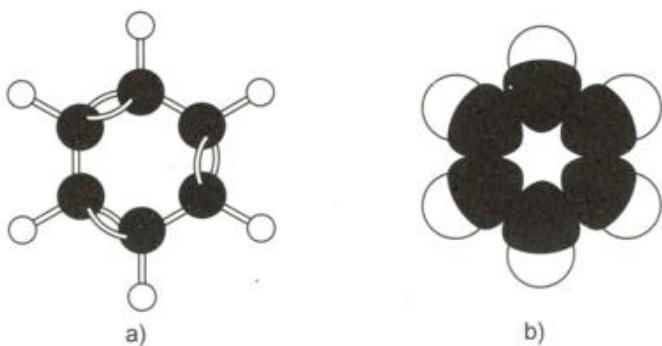


*Hình 7.1. a) Sự hình thành các liên kết σ ở benzen ;
b) Sự hình thành liên kết π ở benzen*

Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen ở trạng thái lai hoá sp^2 (lai hoá tam giác). Mỗi nguyên tử C sử dụng 3 **obitan lai hoá** để tạo liên kết σ với 2 nguyên tử C bên cạnh nó và 1 nguyên tử H (hình 7.1a). Sáu **obitan p** còn lại của 6 nguyên tử C xen phủ bên với nhau tạo thành **hệ liên hợp π** chung cho cả vòng benzen (hình 7.1b). Nhờ vậy mà liên kết π ở benzen tương đối bền vững hơn so với liên kết π ở anken cũng như ở những hiđrocacbon không no khác.

b) Mô hình phân tử

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 (gọi là mặt phẳng phân tử). Các góc liên kết đều bằng 120° .



Hình 7.2 - Benzen : a) Mô hình rỗng ; b) Mô hình đặc

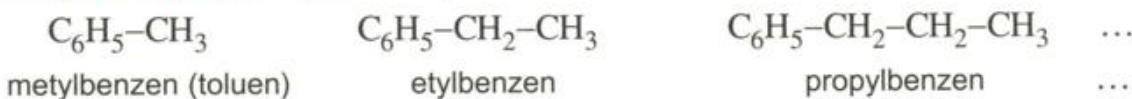
c) Biểu diễn cấu tạo của benzen

Hai kiểu công thức bên đều được dùng để biểu diễn cấu tạo của benzen. Chỉ khi cần thiết mới phải ghi rõ các nguyên tử H.



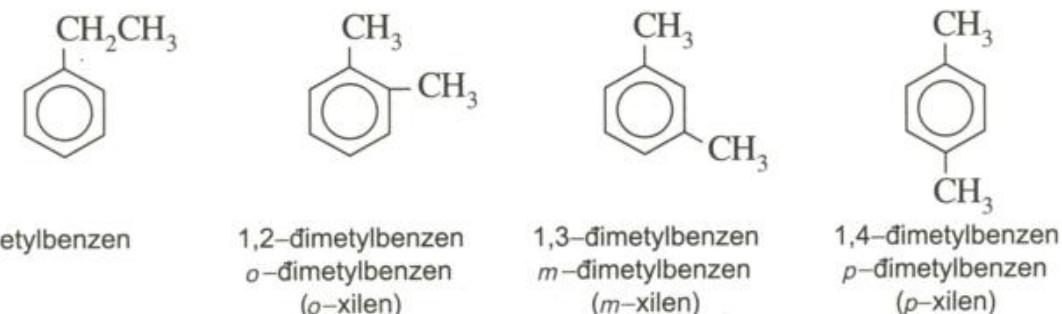
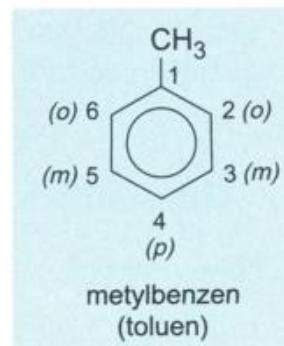
2. Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp

Khi thay các nguyên tử hiđro trong phân tử benzen (C_6H_6) bằng các nhóm ankyl, ta được các ankylbenzen. *Thí dụ :*



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

Khi coi vòng benzen là mạch chính thì các nhóm ankyl đính với nó là mạch nhánh (còn gọi là nhóm thế). Ankylbenzen có **đồng phân mạch cacbon**. Để gọi tên chúng, phải chỉ rõ vị trí các nguyên tử C của vòng bằng các chữ số hoặc các chữ cái *o*, *m*, *p* (đọc là *ortho*, *meta*, *para*) như ở hình bên.



II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

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

Bảng 7.1. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng của benzen và một số ankylbenzen

Aren	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử	t_{nc} , °C	t_s , °C	D, g/cm ³ (20°C)
Benzen	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	5,5	80	0,879
Toluen	CH ₃ C ₆ H ₅	C ₇ H ₈	-95,0	111	0,867
Etylbenzen	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	C ₈ H ₁₀	-95,0	136	0,867
<i>o</i> -Xilen	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	C ₈ H ₁₀	-25,2	144	0,880
<i>m</i> -Xilen	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	C ₈ H ₁₀	-47,9	139	0,864
<i>p</i> -Xilen	1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	C ₈ H ₁₀	13,2	138	0,861
Propylbenzen	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	C ₉ H ₁₂	-99,5	159	0,862
Isopropylbenzen (Cumen)	(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₅	C ₉ H ₁₂	-96,0	152	0,862

2. Màu sắc, tính tan và mùi

Benzen và ankylbenzen là những chất không màu, hầu như không tan trong nước nhưng tan trong nhiều dung môi hữu cơ, đồng thời chính chúng cũng là dung môi hoà tan nhiều chất khác. Chẳng hạn benzen hoà tan brom, iot, lưu huỳnh, cao su, chất béo,... Các aren đều là những chất có mùi. Chẳng hạn như benzen vàtoluen có mùi thơm nhẹ, nhưng có hại cho sức khoẻ, nhất là benzen.

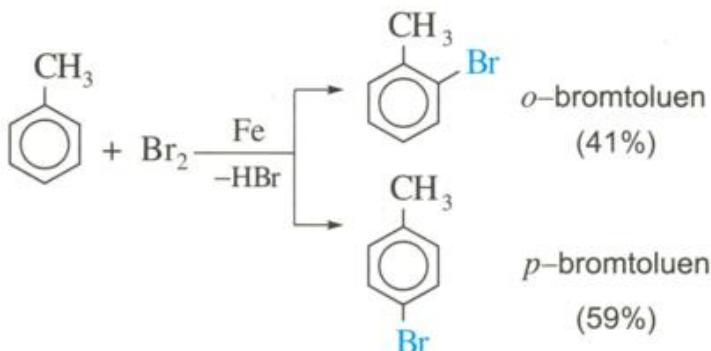
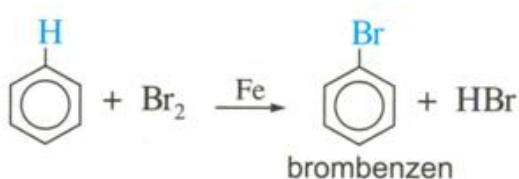
III - TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng thế

a) Phản ứng halogen hoá

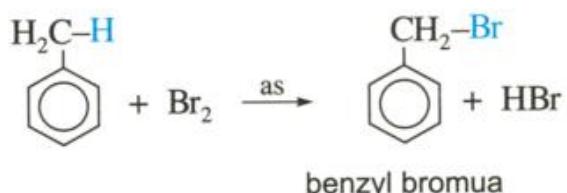
- Khi có bột sắt, benzen tác dụng với brom khan tạo thành brombenzen và khí hidro bromua.

Toluen phản ứng nhanh hơn benzen và tạo ra hỗn hợp hai đồng phân *ortho* và *para*.



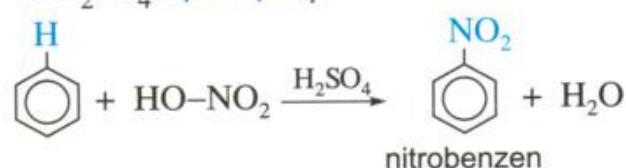
- Nếu không dùng Fe mà chiếu sáng (as) thì Br thế cho H ở nhánh.

Nhóm $C_6H_5CH_2$ gọi là nhóm **benzyl**, nhóm C_6H_5 gọi là nhóm **phenyl**.

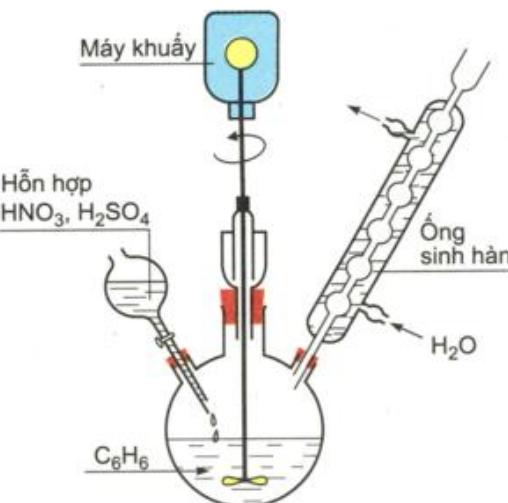


b) Phản ứng nitro hoá

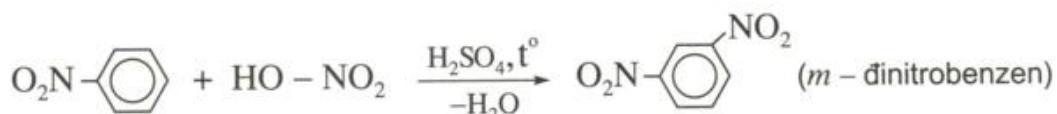
- Benzen tác dụng với hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đậm đặc tạo thành nitrobenzen :



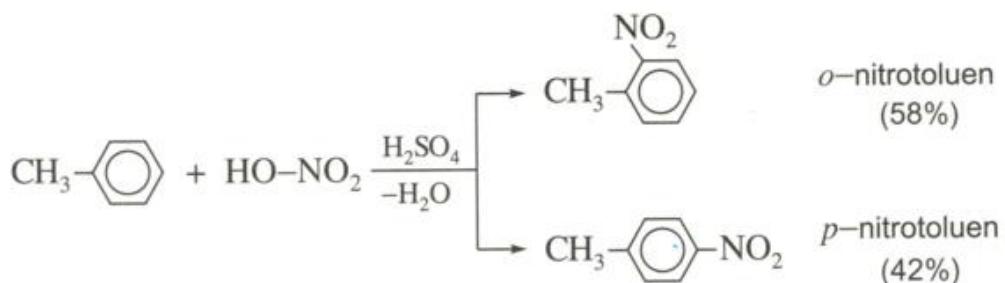
- Nitrobenzen tác dụng với hỗn hợp axit HNO_3 bốc khói và H_2SO_4 đậm đặc đồng thời dun nóng thì tạo thành *m*-đinitrobenzen.



Hình 7.3. Dụng cụ điều chế nitrobenzen



- Toluen tham gia phản ứng nitro hoá **dễ dàng hơn benzen** (chỉ cần HNO_3 đặc, không cần HNO_3 bốc khói) tạo thành sản phẩm thế vào vị trí **ortho** và **para** :



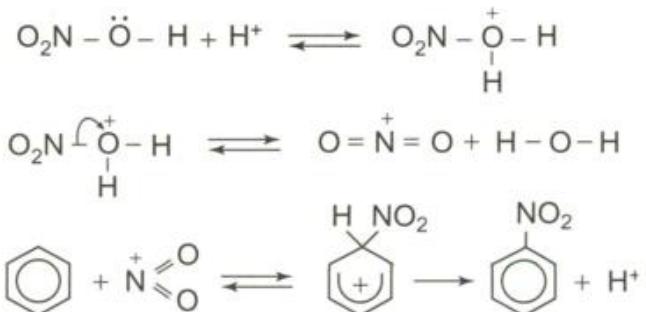
c) Quy tắc thế ở vòng benzen

Khi ở vòng benzen đã có sẵn nhóm ankyl (hay các nhóm $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, ...), phản ứng thế vào vòng sẽ dễ dàng hơn và ưu tiên xảy ra ở vị trí ortho và para. Ngược lại, nếu ở vòng benzen đã có sẵn nhóm $-\text{NO}_2$ (hoặc các nhóm $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, ...) phản ứng thế vào vòng sẽ khó hơn và ưu tiên xảy ra ở vị trí meta.

d) Cơ chế phản ứng thế ở vòng benzen

Phân tử halogen hoặc phân tử axit nitric không trực tiếp tấn công.

Các tiểu phân mang điện tích dương tạo thành do **tác dụng của chúng với xúc tác** mới là **tác nhân tấn công trực tiếp** vào vòng benzen. *Thí dụ :*



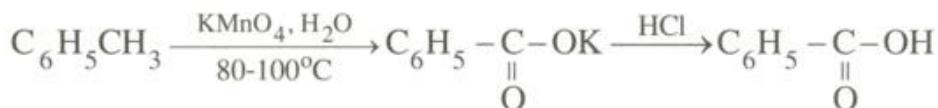
2. Phản ứng cộng

- Benzen và ankylbenzen không làm mất màu dung dịch brom (không cộng với brom) như các hiđrocacbon không no. Khi chiếu sáng, benzen cộng với clo thành $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$.
- Khi đun nóng, có xúc tác Ni hoặc Pt, benzen và ankylbenzen cộng với hiđro tạo thành xicloankan, *thí dụ :*

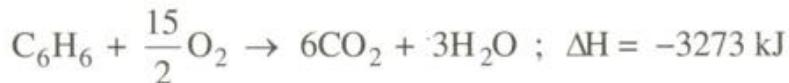


3. Phản ứng oxi hoá

- Benzen không tác dụng với KMnO_4 (không làm mất màu dung dịch KMnO_4).
- Các ankylbenzen khi đun nóng với dung dịch KMnO_4 thì chỉ có nhóm ankyl bị oxi hoá. *Thí dụ :* Toluen bị KMnO_4 oxi hoá thành kali benzoat, sau đó tiếp tục cho tác dụng với axit clohiđric thì thu được axit benzoic.



- Các aren khi cháy trong không khí thường tạo ra nhiều muội than. Khi aren cháy hoàn toàn thì tạo ra CO_2 , H_2O và toả nhiều nhiệt. *Thí dụ :*



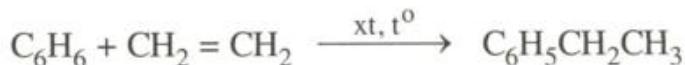
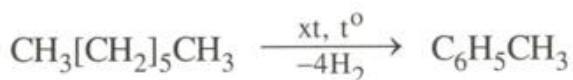
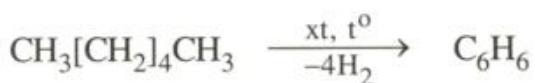
Nhận xét : Benzen tương đối dễ tham gia phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và bền vững với các chất oxi hoá. Đó cũng là tính chất hoá học đặc trưng chung của các hiđrocacbon thơm nên được gọi là **tính thơm**.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Benzen,toluen,xilen,... thường tách được bằng cách chưng cất dầu mỏ và nhựa than đá. Chúng còn được điều chế từ ankan, hoặc xicloankan :

Etylbenzen được điều chế từ benzen và etilen :



2. Ứng dụng

Benzen là một trong những nguyên liệu quan trọng nhất của công nghiệp hóa hữu cơ. Nó được dùng nhiều nhất để tổng hợp các monome trong sản xuất polime làm chất dẻo, cao su, tơ sợi (chẳng hạn polistiren, cao su buna – stiren, tơ capron). Từ benzen người ta điều chế ra nitrobenzen, anilin, phenol dùng để tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ dịch hại,...

Toluene được dùng để sản xuất thuốc nổ TNT (trinitrotoluene).

Benzen,toluen và các xilen còn được dùng nhiều làm dung môi.

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào các dấu [] ở mỗi câu sau :

- a) Benzen là một hiđrocacbon không no. []
- b) Benzen là một hiđrocacbon thơm. []
- c) Ở benzen, 3 liên kết đôi ngắn hơn 3 liên kết đơn. []
- d) Ở benzen, 6 liên kết cacbon – cacbon đều như nhau. []
- e) Ở benzen, 6 C tạo thành một lục giác đều. []
- g) Ở xiclohexan, 6 C tạo thành một lục giác đều. []

2. Hãy cho biết vì sao người ta biểu diễn công thức cấu tạo của benzen bằng một hình lục giác đều với một vòng tròn ở trong.

3. Những hợp chất nào dưới đây có thể và không thể chứa vòng benzen, vì sao ?

- a) $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2$,
- b) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$,
- c) $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrCl}$,
- d) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_2$



CÔNG THỨC CẤU TẠO CỦA BENZEN

Benzen được phát hiện vào năm 1825 bởi Fa-ra-dây (Faraday, người Anh) khi ngung tụ khí thấp sáng và được điều chế từ canxi benzoat vào năm 1831, bởi Mit-sơ-lích (Mitscherrlich, người Đức). Sau khi phân tích nguyên tố và xác định khối lượng mol phân tử, người ta thiết lập được công thức phân tử của benzen là C_6H_6 . Tuy nhiên, chưa ai đưa ra được công thức cấu tạo của nó.

Mãi tới năm 1865, A. Kê-ku-lê (August Kekulé, người Đức) mới đề nghị rằng benzen có cấu tạo vòng gồm 3 liên kết đôi xen kẽ ba liên kết đơn như công thức mà chúng ta vẫn dùng hiện nay. Về cuối đời mình, Kê-ku-lê đã kể lại rằng, ý tưởng về công thức cấu tạo đó đã đến với ông trong một giấc mơ.

Công thức cấu tạo của benzen đã gây ra một cuộc tranh luận sôi nổi giữa các nhà hóa học thời đó, vì người ta đã không thể giải thích được vì sao một phân tử có tới 3 liên kết đôi mà lại không có phản ứng cộng với brom như xiclohexen, xiclohexadien, xiclocta-1,3,5,7-tetraen,...

Kê-ku-lê cho rằng 3 liên kết đôi và 3 liên kết đơn ở benzen luôn “đổi chỗ” cho nhau (xem hình dưới). Còn Cờ-lau (Clauss, 1867) và La-đen-bua (Ladenburg, 1869) thì đề nghị cho benzen những công thức cấu tạo không chứa liên kết đôi :



Kê-ku-lê (1865)



Cờ-lau (1867)



La-đen-bua (1869)

“Benzen kiểu Cờ-lau” thật khó hiểu vì các liên kết đơn cắt nhau tại tâm. Còn “benzen kiểu La-đen-bua” thì sau hơn một thế kỷ, vào năm 1973 đã được điều chế bởi Tô-mát J. Két và cộng sự. Nó là một chất lỏng dễ nổ có tính chất khác hẳn với benzen, đó chính là prisman đã được nhắc tới ở tư liệu bài xicloankan.