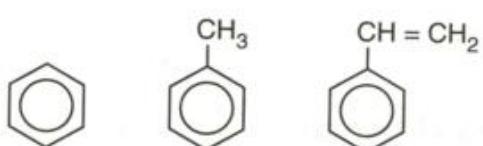


Hidrocacbon thơm là những hidrocacbon trong phân tử có chứa một hay nhiều vòng benzen. Các hidrocacbon thơm được chia thành :

– Hidrocacbon thơm có một vòng benzen trong phân tử, thí dụ :



– Hidrocacbon thơm có nhiều vòng benzen trong phân tử, thí dụ :



Hidrocacbon thơm là nguồn nguyên liệu quan trọng của công nghiệp tổng hợp polime, dược phẩm, phẩm nhuộm...

Bài 35

BENZEN VÀ ĐỒNG ĐẮNG. MỘT SỐ HIĐROCACBON THƠM KHÁC

- ☞ Biết đặc điểm cấu tạo của benzen và biết cách gọi tên một vài hidrocacbon thơm đơn giản.
- ☞ Biết viết các phương trình hóa học minh họa tính chất hóa học của benzen và đồng đẳng của benzen, stiren và naphtalen.

A - BENZEN VÀ ĐỒNG ĐẮNG

I - ĐỒNG ĐẮNG, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP, CẤU TẠO

1. Dãy đồng đẳng của benzen

Benzen C_6H_6 và các hidrocacbon thơm khác có công thức phân tử là C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).
toluen), C_8H_{10} , ..., lập thành dãy đồng đẳng có công thức phân tử chung C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).

2. Đồng phân, danh pháp

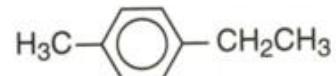
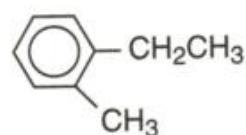
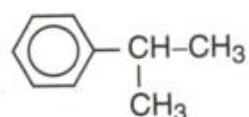
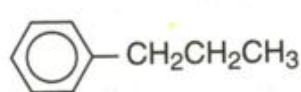
Một số hidrocacbon thơm đâu dãy đồng đẳng có công thức cấu tạo và tên gọi được trình bày trong bảng 7.1.

Bảng 7.1. Tên và hằng số vật lí của một số hidrocacbon thơm dầu dãy đồng đẳng

Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Tên thông thường	Tên thay thế	t_{nc} , °C	t_s , °C
C_6H_6		benzen	benzen	5,5	80
C_7H_8		toluen	metyl benzen	- 95,0	111
			etylbenzen	- 95,0	136
C_8H_{10}		o -xilen ⁽¹⁾	1,2-dimethylbenzen (o -dimethylbenzen)	- 25,2	144
		m -xilen	1,3-dimethylbenzen (m -dimethylbenzen)	- 47,9	139
		p -xilen	1,4-dimethylbenzen (p -dimethylbenzen)	13,2	138

Hai chất dầu dãy không có đồng phân hidrocacbon thơm. Từ C_8H_{10} trở đi có các đồng phân về vị trí tương đối của các nhóm ankyl xung quanh vòng benzen và về cấu tạo mạch cacbon của mạch nhánh.

Thí dụ :

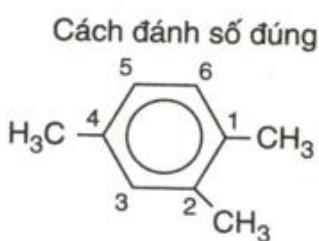


Tên hệ thống của các đồng đẳng của benzen được gọi bằng cách gọi tên các **nhóm ankyl + benzen**. Nếu vòng benzen liên kết với hai hay nhiều nhóm ankyl thì trong tên gọi cần chỉ rõ vị trí của các nhóm ankyl trong vòng benzen.

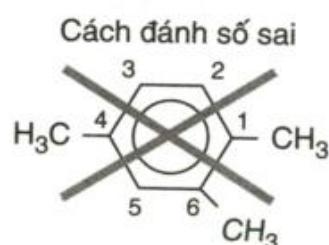
(1) Các chữ o -, p -, m - là viết tắt của các từ *ortho*-, *para*-, *meta*-.

Đánh số các nguyên tử cacbon của vòng benzen sao cho tổng chỉ số trong tên gọi là nhỏ nhất. Các nhóm thế được gọi theo thứ tự chữ cái đầu tên gốc ankyl.

Thí dụ :



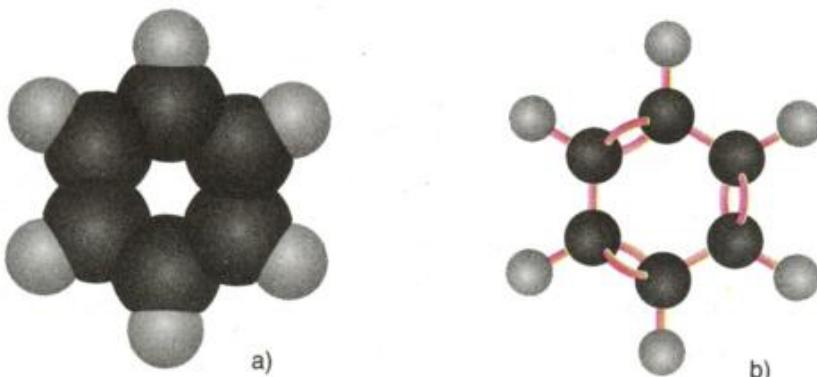
1,2,4-trimethylbenzen



—1,4,6-trimethylbenzen

3. Cấu tạo

Bằng các phương pháp vật lí hiện đại người ta đã xác định được phân tử benzen có cấu trúc phẳng và có hình lục giác đều. Cả 6 nguyên tử cacbon và 6 nguyên tử hiđro cùng nằm trên một mặt phẳng (hình 7.1).



Hình 7.1. Mô hình phân tử benzen
dạng đặc (a) và dạng rỗng (b)

Để thể hiện cấu tạo của benzen, ngày nay người ta dùng một trong hai công thức cấu tạo sau :



hoặc



II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Các hiđrocacbon thơm đều là chất lỏng hoặc rắn ở điều kiện thường, chúng có nhiệt độ sôi tăng theo chiều tăng của phân tử khối.

Các hiđrocacbon thơm ở thể lỏng có mùi đặc trưng, không tan trong nước và nhẹ hơn nước, có khả năng hoà tan nhiều chất hữu cơ.

III - TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Các đồng đẳng của benzen có tính chất của vòng benzen và có tính chất của mạch nhánh ankyl.

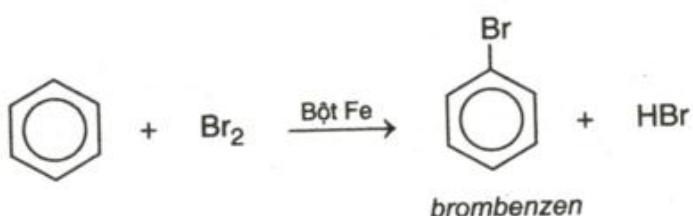
1. Phản ứng thế

a) Thể nguyên tử H của vòng benzen

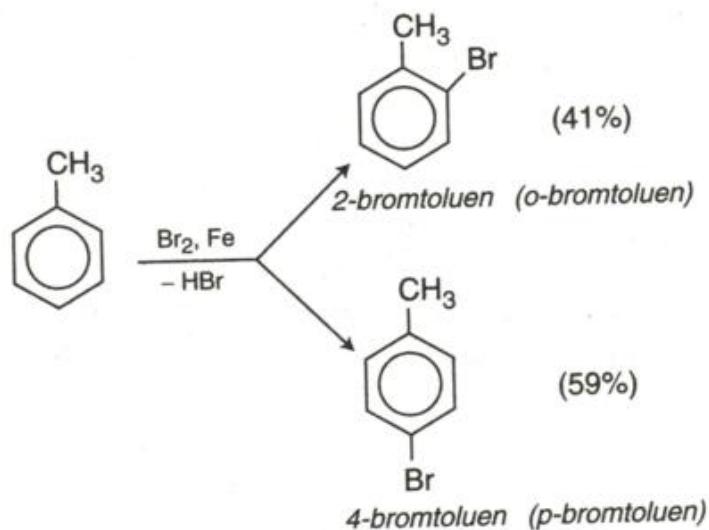
Phản ứng với halogen

Cho benzen và brom vào ống nghiệm khô rồi lắc nhẹ hỗn hợp. Màu của dung dịch không thay đổi. Như vậy, benzen không phản ứng với brom ở điều kiện thường.

Cho tiếp một ít bột sắt vào ống nghiệm trên, lắc nhẹ. Màu của brom nhạt dần và thấy có khí hidro bromua thoát ra do đã xảy ra phản ứng thế :



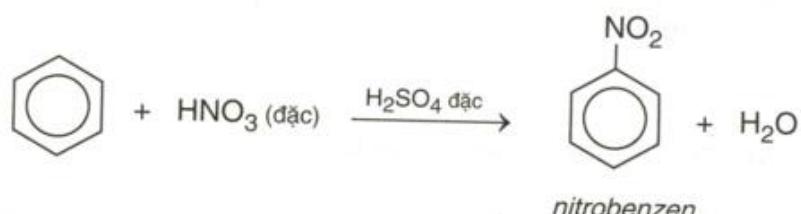
Nếu cho các ankylbenzen phản ứng với brom trong điều kiện có bột sắt sẽ thu được hỗn hợp sản phẩm thế brom chủ yếu vào vị trí *para* và *ortho* so với nhóm ankyl :



Phản ứng với axit nitric

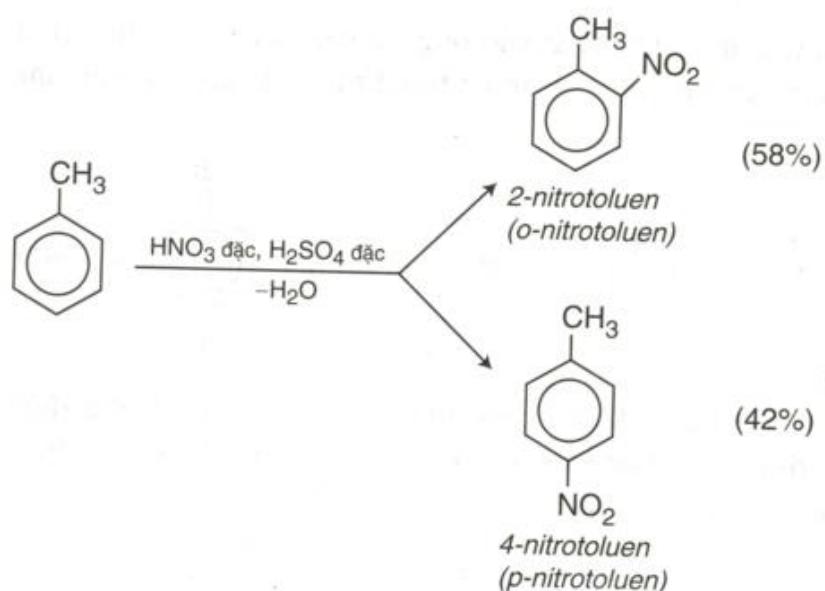
Cho benzen vào ống nghiệm chứa sẵn hỗn hợp H_2SO_4 đặc và HNO_3 đặc. Lắc mạnh hỗn hợp khoảng 5 – 10 phút sau đó rót hỗn hợp vào cốc nước lạnh, dùng đũa thuỷ tinh khuấy đều.

Khi đó sẽ thấy có lớp chất lỏng nặng màu vàng nhạt lắng xuống. Đó là nitrobenzen được tạo thành theo phản ứng :



Trong điều kiện trên, các ankylbenzen chủ yếu cho sản phẩm thế vào vị trí *ortho* và *para* so với nhóm ankyl.

Thí dụ :

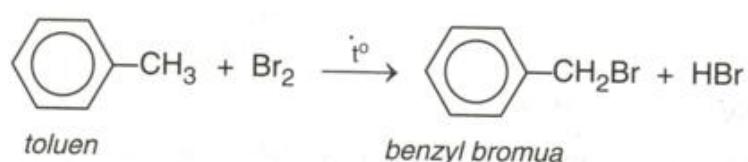


Quy tắc thế: Các ankylbenzen dễ tham gia phản ứng thế nguyên tử H của vòng benzen hơn benzen và sự thế ưu tiên ở vị trí *ortho* và *para* so với nhóm ankyl.

b) Thế nguyên tử H của mạch nhánh

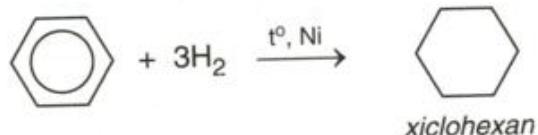
Nếu đuntoluen hoặc các ankylbenzen với brom, sẽ xảy ra phản ứng thế nguyên tử H của mạch nhánh tương tự ankan.

Thí dụ :



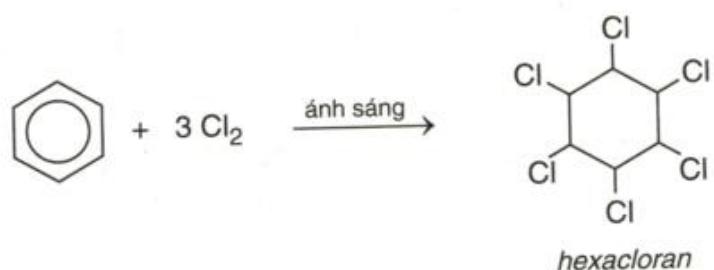
2. Phản ứng cộng

a) Cộng hidro



b) Cộng clo

Dẫn một lượng nhỏ khí clo vào bình nón chứa một ít benzen, đậy kín lại rồi đưa bình ra ngoài ánh nắng. Trong bình xuất hiện khói trắng và trên thành bình thấy xuất hiện một lớp bột màu trắng. Đó là 1,2,3,4,5,6-hexacloxiclohexan, còn được gọi là hexacloran.

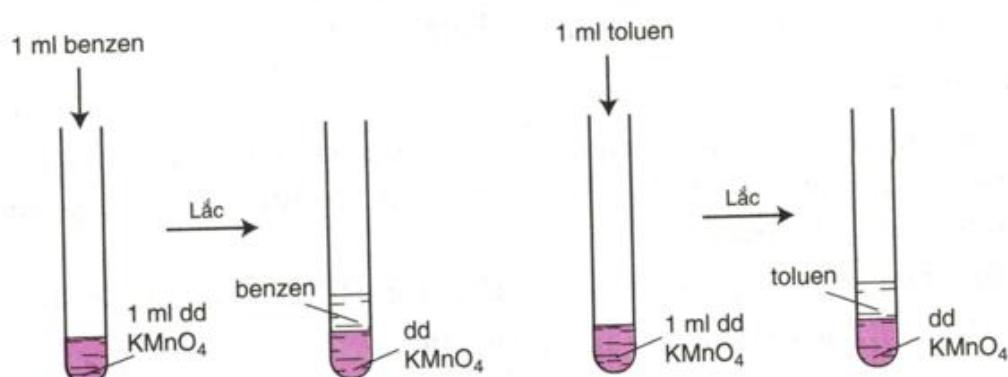


Trước kia, phản ứng này được dùng để sản xuất thuốc trừ sâu 666 nhưng do chất này có độc tính cao và phân huỷ chậm nên ngày nay không được sử dụng.

3. Phản ứng oxi hoá

a) Phản ứng oxi hoá không hoàn toàn

Thí nghiệm : Tiến hành thí nghiệm như hình 7.2



Hình 7.2. Benzen và toluen không làm mất màu dung dịch KMnO_4 ở điều kiện thường
Khi đun nóng đồng thời cả hai ống nghiệm trong nồi cách thuỷ, ta thấy :
– Benzen vẫn không làm mất màu dung dịch kali pemanganat.

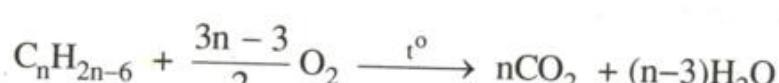
– Toluen làm mất màu dung dịch kali pemanganat, tạo kết tủa mangan đioxit :



Tương tự toluen, các ankylbenzen khác cũng không làm mất màu dung dịch thuốc tím ở điều kiện thường nhưng làm mất màu dung dịch thuốc tím khi đun nóng.

b) Phản ứng oxi hóa hoàn toàn

Các hiđrocacbon thơm khi cháy tỏa nhiều nhiệt :



B – MỘT VÀI HIĐROCACBON THƠM KHÁC

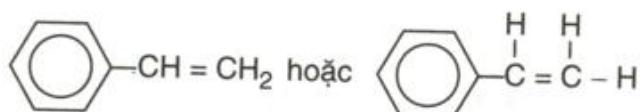
I - STIREN

1. Cấu tạo và tính chất vật lí

Công thức phân tử : C_8H_8 .

Phân tử stiren có cấu tạo phẳng.

Công thức cấu tạo :



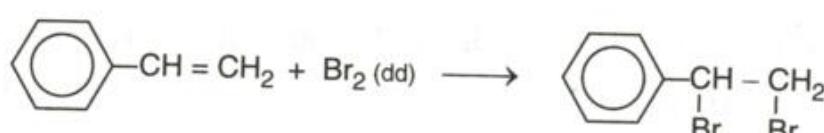
Stiren (còn gọi là vinylbenzen) là chất lỏng không màu, sôi ở 146°C , không tan trong nước nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ.

2. Tính chất hóa học

Cấu tạo phân tử của stiren có đặc điểm giống etilen và có đặc điểm giống benzen, do đó có thể thấy rằng stiren vừa có tính chất giống anken vừa có tính chất giống benzen.

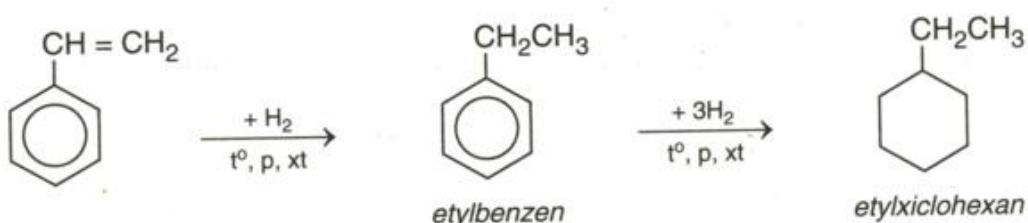
Stiren có phản ứng cộng với Br_2 , H_2 , HBr , HI , ... vào liên kết đôi và làm mất màu dung dịch KMnO_4 ở điều kiện thường.

a) Phản ứng với dung dịch brom

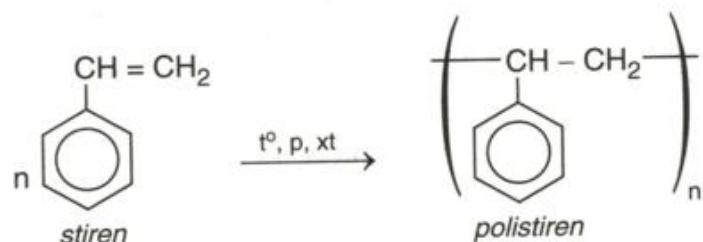


b) *Phản ứng với hidro*

Khi cho stiren tác dụng với hidro dư có xúc tác ở nhiệt độ và áp suất cao sẽ thu được etylxiclohexan :



c) *Phản ứng trùng hợp*



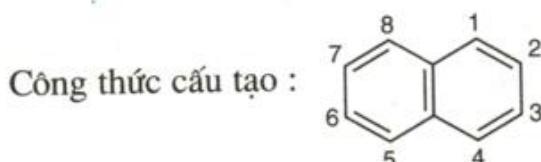
Stiren cũng tham gia phản ứng thế nguyên tử H của vòng benzen.

II - NAPHTALEN

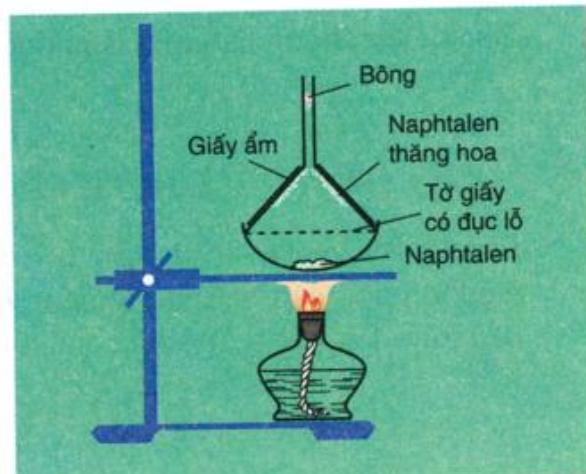
1. Cấu tạo và tính chất vật lí

Công thức phân tử : C_{10}H_8

Phân tử naphtalen có cấu tạo phẳng.



Naphtalen (băng phiến) là chất rắn, nóng chảy ở 80°C , tan trong benzen, ete, ... và có tính thăng hoa.



Hình 7.3.
Thí nghiệm naphtalen thăng hoa

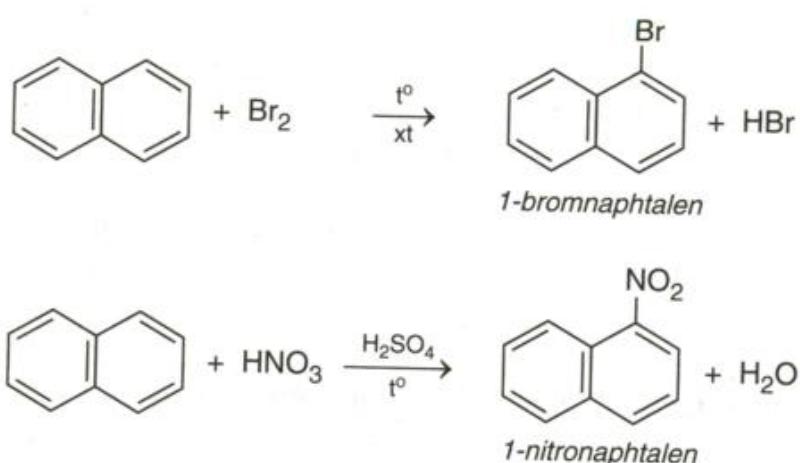
2. Tính chất hóa học

Naphthalen có tính chất hoá học tương tự benzen

a) *Phản ứng thế*

Naphthalen tham gia phản ứng thế tương tự benzen, nhưng phản ứng xảy ra dễ dàng hơn và thường ưu tiên thế vào vị trí số 1.

Thí dụ :



b) *Phản ứng công*

Khi có chất xúc tác, naphtalen công hiđro tạo ra decalin:



Naphthalen không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ ở điều kiện thường

C - ÚNG DỤNG CỦA MỘT SỐ HIĐROCACBON THƠM

Benzen vàtoluen là nguyên liệu rất quan trọng cho công nghiệp hóa học. Nguồn cung cấp benzen, toluen chủ yếu là từ nhựa than đá và từ sản phẩm để hiđro đóng vòng hexan, heptan tương ứng.



BÀI TẬP

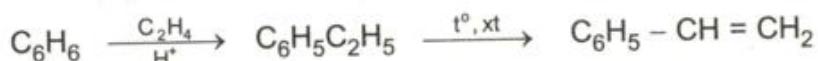
1. Ứng với công thức phân tử C_8H_{10} có bao nhiêu đồng phân hiđrocacbon thơm ?
A. 2 B. 3 C. 4 D. 5
 2. Toluen và benzen phản ứng được với chất nào sau đây : (1) dung dịch brom trong CCl_4 ;
(2) dung dịch kali pemanganat ; (3) hiđro có xúc tác Ni, đun nóng ;
(4) Br_2 có bột Fe, đun nóng ? Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.
 3. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong mỗi trường hợp sau :
 - a) Toluen tác dụng với hiđro có xúc tác Ni, áp suất cao, đun nóng.
 - b) Đun nóng benzen với hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc.

4. Trình bày phương pháp hoá học phân biệt các chất : benzen, hex-1-en và toluen. Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã dùng.
5. Hiđrocacbon X là chất lỏng có tỉ khối hơi so với không khí bằng 3,17. Đốt cháy hoàn toàn X thu được CO_2 có khối lượng bằng 4,28 lần khối lượng H_2O . Ở nhiệt độ thường, X không làm mất màu dung dịch brom. Khi đun nóng, X làm mất màu dung dịch KMnO_4 .
- Tìm công thức phân tử và viết công thức cấu tạo của X.
 - Viết phương trình hoá học của phản ứng giữa X và H_2 (xúc tác Ni, đun nóng), với brom (có mặt bột Fe), với hỗn hợp dư của axit HNO_3 và axit H_2SO_4 đậm đặc.
6. Đánh dấu cộng (+) vào ô cặp chất có phản ứng với nhau theo mẫu sau :

	benzen	hexen	toluen	etilen
H_2 , xúc tác Ni	+	+		
Br_2 (dd)				
Br_2 có Fe, đun nóng				
Dd KMnO_4 , đun nóng				
HBr				
H_2O (xt H^+)				

7. Cho benzen tác dụng với lượng dư HNO_3 đặc có xúc tác H_2SO_4 đặc để điều chế nitrobenzen. Tính khối lượng nitrobenzen thu được khi dùng 1,00 tấn benzen với hiệu suất 78,0%.
8. So sánh tính chất hoá học của etylbenzen với stiren, viết phương trình hoá học của các phản ứng để minh họa.
9. Dùng công thức cấu tạo viết phương trình hoá học của phản ứng giữa stiren với :
- H_2O (xúc tác H_2SO_4)
 - HBr
 - H_2 (theo tỉ lệ số mol 1 : 1, xúc tác Ni)
10. Trình bày phương pháp hoá học phân biệt 3 chất lỏng sau : toluen, benzen, stiren. Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã dùng.
11. Khi tách hiđro của 66,25 kg etylbenzen thu được 52,00 kg stiren. Tiến hành phản ứng trùng hợp toàn bộ lượng stiren này thu được hỗn hợp A gồm polistiren và phần stiren chưa tham gia phản ứng. Biết 5,20 gam A vừa đủ làm mất màu của 60,00 ml dung dịch brom 0,15M.

- a) Tính hiệu suất của phản ứng tách hiđro của etylbenzen.
- b) Tính khối lượng stiren đã trùng hợp.
- c) Polistiren có phân tử khối trung bình bằng $3,12 \cdot 10^5$. Tính hệ số trùng hợp trung bình của polime.
- 12.** Trình bày cách đơn giản để thu được naphtalen tinh khiết từ hỗn hợp naphtalen có lẫn tạp chất không tan trong nước và không bay hơi.
- 13.** Từ etilen và benzen, tổng hợp được stiren theo sơ đồ :

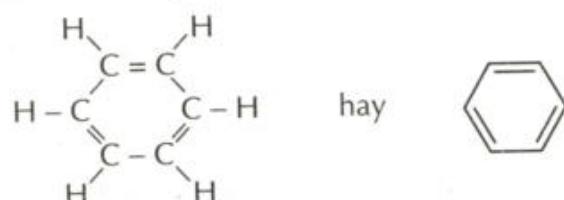


- a) Viết các phương trình hóa học thực hiện các biến đổi trên.
- b) Tính khối lượng stiren thu được từ 1,00 tấn benzen nếu hiệu suất của quá trình là 78%.



CÔNG THỨC CẤU TẠO CỦA BENZEN ĐÃ ĐƯỢC TÌM RA NHƯ THẾ NÀO

Năm 1865, Kê-ku-lê đề xuất công thức cấu tạo của benzen :



Theo công thức này, phân tử benzen có 3 liên kết đôi xen kẽ với 3 liên kết đơn. Như vậy, sáu liên kết trong phân tử benzen phải có độ dài khác nhau và benzen phải có tính chất hoá học giống anken (làm mất màu dung dịch brom, dung dịch kali pemanganat, ...).

Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy benzen vừa thể hiện tính chất của một hiđrocacbon không no giống anken (phản ứng cộng H_2 có mặt chất xúc tác Ni) vừa thể hiện tính chất của hiđrocacbon no (không làm mất màu dung dịch brom, có phản ứng thế) chứng tỏ công thức cấu tạo của Kê-ku-lê chưa phản ánh đúng cấu tạo thực của benzen.

Các kết quả nghiên cứu sau đó đã xác định được benzen có cấu tạo phẳng, sáu cạnh đều và được biểu thị bằng công thức :

