

# Chương VI. HIDROCACBON THƠM

Thời lượng: 9 tiết (6 tiết lý thuyết + 3 tiết bài tập)

## A. Mục đích – Yêu cầu

1. Đặc điểm cấu trúc của hệ thơm. Quy tắc Hückel.
2. Phản ứng  $S_E2Ar$ . Quy luật định hướng của nhóm thế trong vòng benzen.
3. Một số phản ứng khử và oxi hóa.

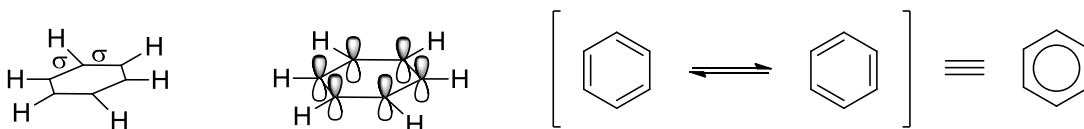
## B. Nội dung bài giảng

### Bài 1: BENZEN

#### I. Cấu trúc của benzen

##### 1. Đặc điểm cấu trúc

- Tất cả các nguyên tử C trong vòng benzen ở trạng thái lai hóa  $sp^2$ , mỗi nguyên tử C còn 1 AOp không lai hóa chứa 1e, trục song song với nhau, xen phủ bên với nhau tạo hệ liên hợp vòng khép kín.



- Các lk C-C trong vòng benzen hoàn toàn giống nhau (không phân biệt được đâu là lk đôi, đâu là lk đơn) và có độ lớn trung gian giữa lk đơn và lk đôi.
- Các góc lk CCC=  $120^\circ$

##### 2. Sự ổn định vòng benzen

- Vòng benzen có độ bất bão hòa rất lớn nhưng nó lại rất khó tham gia phản ứng cộng, khó bị oxi hóa và lại dễ tham gia phản ứng thế (giống như các hidrocacbon no).
- Vòng benzen bền vững hơn nhiều so với các tính toán từ xiclohexatrien, khoảng 150 kJ/mol. Đó là năng lượng thơm hóa.

#### II. Đồng phân và danh pháp

##### 1. Đồng phân

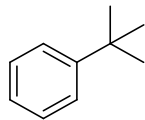
- Benzen có từ 2 nhóm thế trở lên sẽ có các đồng phân về vị trí tương đối giữa các nhóm thế với nhau.

##### 2. Danh pháp

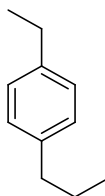
i. Tên thường của nhiều aren được IUPAC lưu dùng, gồm 3 nhóm:

- Các tên được dùng khi không hoặc có nhóm thế ở bất kì vị trí nào: benzen, naphthalen, antraxen, phenantren, ...
- Các tên được dùng khi không có nhóm thế hoặc chỉ khi có nhóm thế ở dạng tiền tố hoặc trong vòng: toluen, stiren và stinben.
- Các tên chỉ dùng khi không có nhóm thế: xilen, cumen, ximen (*o*-, *m*- và *p*-isopropylmetylbenzen, mesitylen (1,3,5-trimetylbenzen).

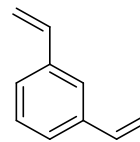
ii. Tên hệ thống của aren có nhiều nhóm thế:  $C_6H_5-$ : gốc phenyl



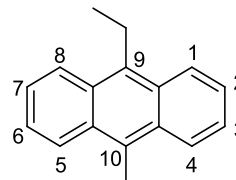
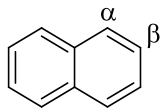
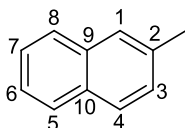
tert-Butylbenzen



1-Etyl-4-propylbenzen  
hay *p*-Etylpropylbenzen



1,3-Divinylbenzen  
hay *p*-Divinylbenzen

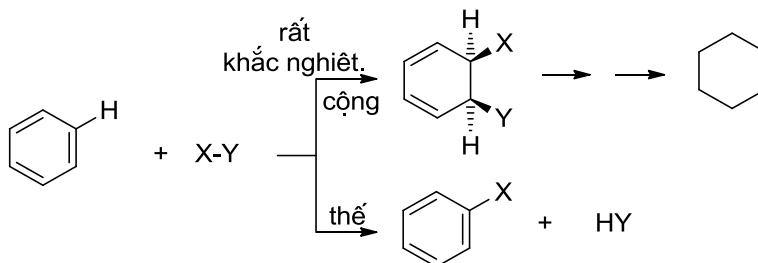


### III. Tính chất vật lý

- Benzen và các đồng đẳng thấp thường ở trạng thái lỏng, có mùi thơm dễ chịu nhưng lại gây độc cho cơ thể, đặc biệt benzen là tác nhân gây ung thư mạnh.
- Dễ bay hơi, dễ cháy cho ngọn lửa sáng, nhiều khói đen và muội than.
- Điểm sôi tăng theo M phân tử, điểm chảy tăng theo tính đối xứng của phân tử.

### IV. Tính chất hóa học

- Vòng benzen có 3 liên kết đôi, nhưng không có phản ứng cộng như anken và các hợp chất không no khác, vì nếu cộng vào một liên kết đôi nào đó trong vòng benzen sự liên hợp khép kín bị gián đoạn, hệ thơm bị phá vỡ. Phản ứng thế một hay nhiều nguyên tử H bằng các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác không làm ảnh hưởng đến sự liên hợp khép kín, phản ứng có thể xảy ra được.

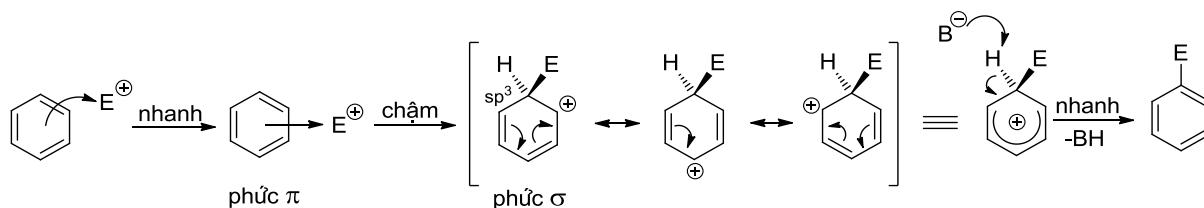


- Phản ứng thế electrophin vào nhân thơm,  $S_{E2}Ar$ , là phản ứng đặc trưng của nhân benzen.

#### 1. Phản ứng thế electrophin vào nhân benzen

##### a. Cơ chế phản ứng

- Phản ứng  $S_{E2}Ar$  là phản ứng lưỡng phân tử, nhiều giai đoạn bắt đầu bằng sự tấn công của hệ thống electron  $\pi$  vào tác nhân electrophin (cation hay đầu mang điện tích dương của tiểu phân thiếu hụt electron), tạo thành một tptg là phức  $\sigma$  không thơm (nguyên tử C mà  $E^+$  gắn vào chuyển từ trạng thái lai hóa  $sp^2$  sang  $sp^3$ ). Sau đó, dưới tác dụng của một bazơ bất kì có mặt trong hh phản ứng, proton ở  $Csp^3$  tách ra và hệ thơm ban đầu được khôi phục.



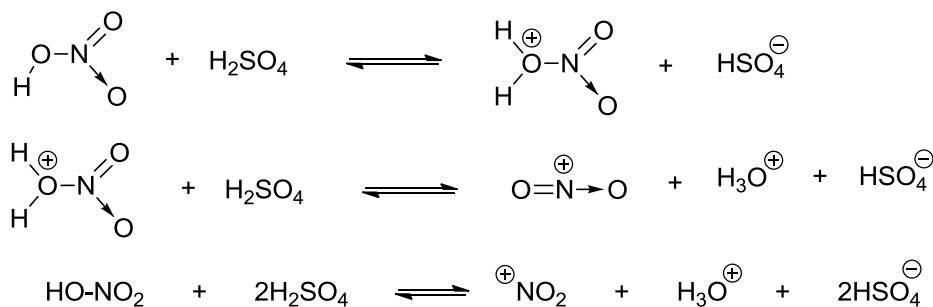
$E^+$ : cation như  $^+NO_2$ , cacbocation,  $Br^+$ , ... hoặc đầu mang một phân điện tích dương trong phân tử trung hòa như  $SO_3, \dots$

## b. Một số phản ứng thế electrophin

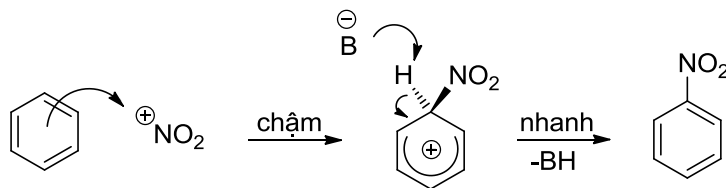
### i. Nitro hóa

- Một số tác nhân nitro hóa:  $HNO_3$  đặc/ $CH_3COOH$  (nitro hóa chậm, thường dùng cho nhân thơm hoạt động), hỗn hợp nitro hóa ( $HNO_3$  đặc +  $H_2SO_4$  đặc 1:2), nitryl tetraflorolat ( $NO_2Cl + AgBF_4$ ), axetyl nitrat ( $CH_3COONO_2$ ),  $N_2O_5$  ( $NO_2-NO_3$ ),...
- Xét phản ứng nitro hóa benzen bằng hỗn hợp nitro hóa  $HNO_3$  đặc +  $H_2SO_4$  đặc:

- Sự hình thành cation nitroni:

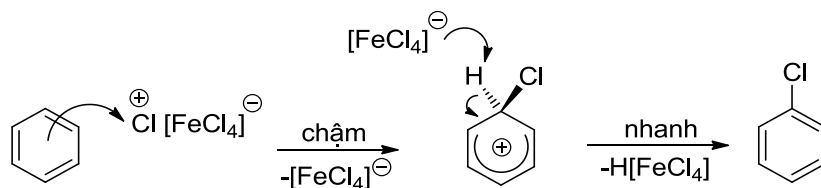


- Tấn công electrophin của cation nitroni vào vòng benzen:



### ii. Halogen hóa

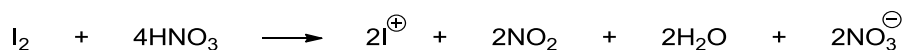
- Benzen tham gia phản ứng clo hóa, brom hóa có mặt xúc tác axit Lewis ( $FeCl_3$ ).



❖ Dẫn xuất flo của benzene không thể điều chế trực tiếp từ benzene và flo vì phản ứng quá mãnh liệt, dẫn đến sự hình thành sp perflo hóa và phân hủy vòng benzene.

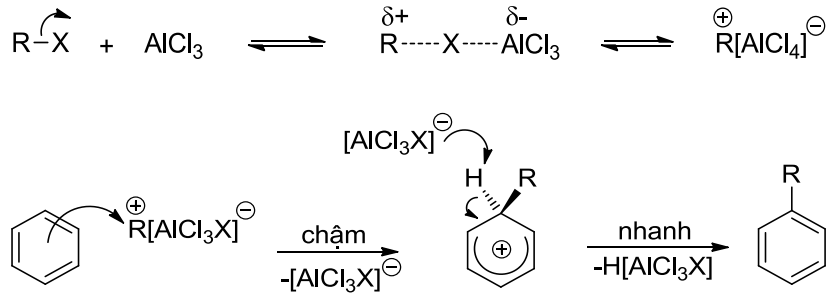


❖ Iot quá thụ động. Để iot hóa vòng benzene phải dùng iot monoclorua ( $ICl$ ) hoặc dùng hh  $I_2 + HNO_3$ .  $HNO_3$  có tác dụng tạo  $I^+$ , đồng thời oxi hóa HI (là tác nhân khử iodobenzen về benzene).



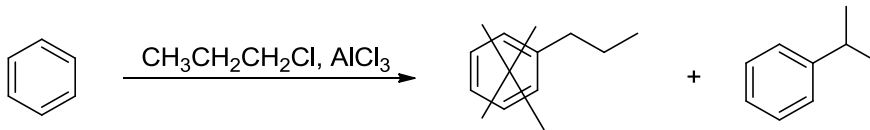
### iii. Ankylation theo Fridel-Craft

- Phương pháp đơn giản nhất để điều chế ankybenzen là cho benzen tác dụng với anky halogenua có mặt xt  $\text{AlCl}_3$  khan (tại sao phải khan?).

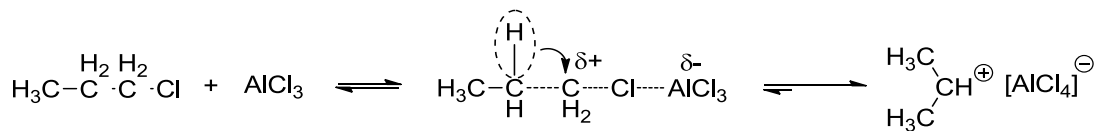


• *Nhược điểm:*

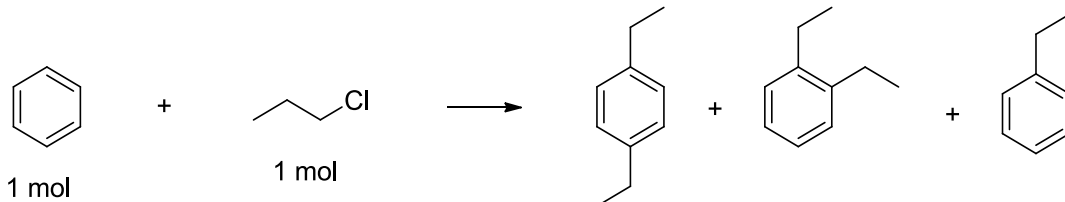
- Ion cacboni dễ bị đồng phân hóa tạo cation bền hơn, nên thường ko thu được sp như mong muốn:



Vi:

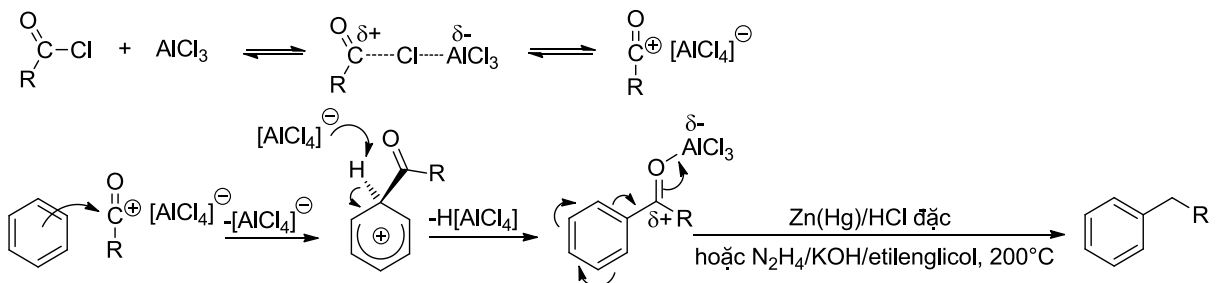


- Phản ứng thường tạo hh sp thể 1 lần và nhiều lần



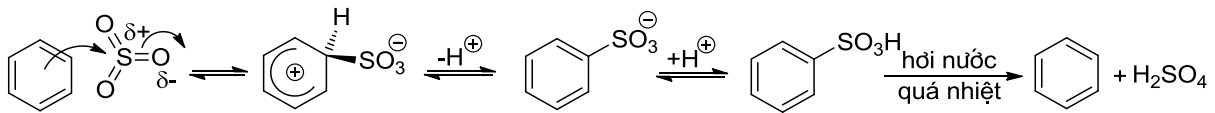
iv. *Axyl hóa theo Fridel-Craft*

- Tác nhân thường dùng là dẫn xuất của axit với xúc tác  $\text{AlCl}_3$  (khan).



- Xeton tạo thành là một bazơ Lewis mạnh, có thể tạo phức bền với  $\text{AlCl}_3$  nên cần dùng dư  $\text{AlCl}_3$ , quan trọng là sự có mặt của nhóm cacbonyl và sự tạo phức của nhóm này với  $\text{AlCl}_3$  đã phản hoạt hóa nhân benzene. Nhân benzene bị phản hoạt hóa không còn khả năng axyl hóa và anky hóa theo Fridel - Craft.

v. *Sunfo hóa*: là phản ứng thuận nghịch



c. *Ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng thế electrophin trong vòng benzene*

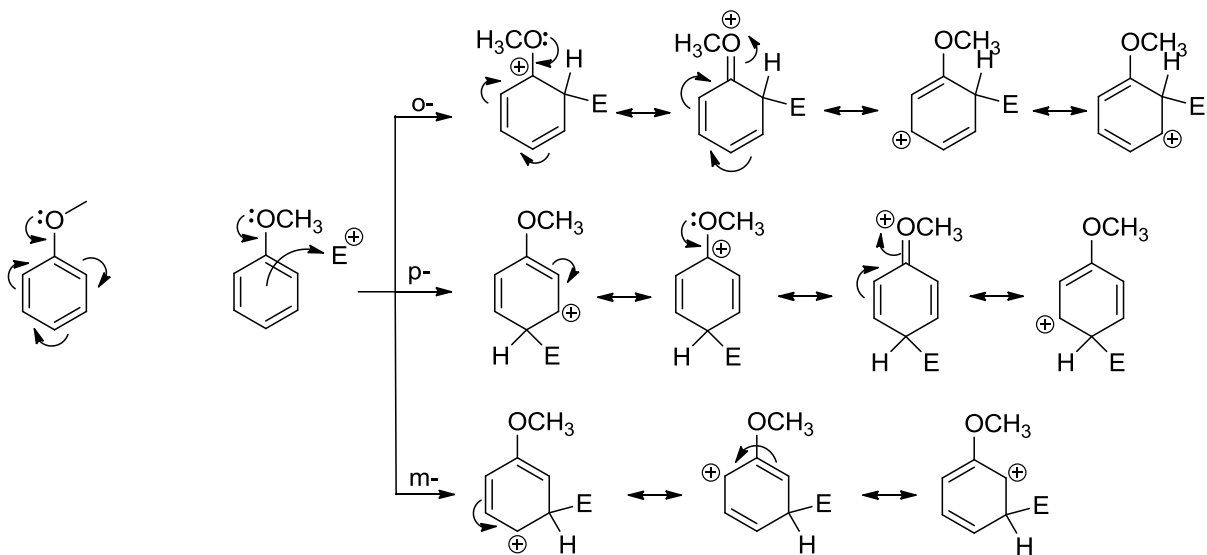
d. *Sự định hướng trong vòng benzene thế*

- Các nhóm thế đẩy electron vào nhân thơm sẽ làm tăng mật độ e của vòng benzene (**đặc biệt ở vị trí ortho và para**), do đó làm tăng ái lực của vòng (đặc biệt là vị trí *o*- và *p*-) với tác nhân electrophin, mặt khác làm ổn định ttct2 và do đó làm tăng tốc độ chung của cả quá trình. Các nhóm thế hút e sẽ có tác dụng ngược lại.

i. *Vòng benzen có một nhóm thế*

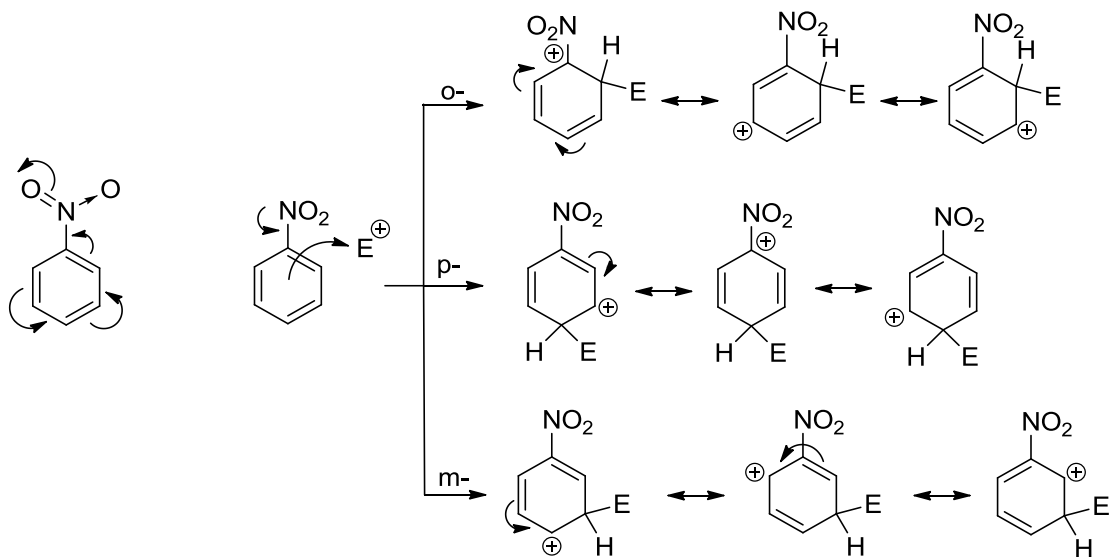
- Nhóm thế **loại I** (sau này ko nên dùng mà nên nói rõ là các nhóm hoạt hóa nhân benzen): các nhóm thế **đẩy e** bởi hiệu ứng liên hợp (+C > -I) và siêu liên hợp (và +I) sẽ hoạt động hóa nhân benzen và định hướng **ortho và para** (+C >> -I). Khả năng định hướng ortho và para:  $O^- > -NH_2, -NHR, -NR_2 > -OH, -OR > -NHCOR > aryl > ankyll$ .

**Giải thích:**



- Nhóm metoxi thể hiện hai hiệu ứng đối lập, hiệu ứng cảm ứng âm (-I) và hiệu ứng liên hợp dương (+C) nhưng +C lớn hơn -I rất nhiều nên nó: **i.** tăng mật độ e ở vị trí ortho và para, do đó làm tăng ái lực của hai vị trí này với tác nhân electrophin, **ii.** giải tỏa điện tích dương của cation benzenoni. Khi nhóm thế thứ 2 đi vào vị trí *o*- và *p*-, sptg tương ứng có 4 cấu trúc cộng hưởng trong đó một cấu trúc có điện tích dương được giải tỏa trực tiếp bởi hiệu ứng +C của nhóm  $CH_3O^-$ . Vì vậy, sptg (và do đó ttct tương ứng) được ổn định hóa đáng kể, Ea giảm và tốc độ phản ứng tăng lên.

- Nhóm thế loại II **hút e** bởi hiệu ứng -C, -I hoặc -H **phản hoạt hóa** nhân benzen và định hướng **meta**. Khả năng hút e/phản hoạt hóa nhân benzen:  $-NO_2, -NR_3^+ > -SO_3H, -CN > -CHO, -COR > -COOH, COOR$



- Nhóm thế hút e làm giảm mật độ e tại tất cả các vị trí trong vòng benzen, do đó, knpur của tất cả các vị trí trong vòng benzen của nitrobenzene đều kém hơn so với benzen. Nếu nhóm thế tiếp theo đi vào vị trí octo hoặc para, ở một trong các cấu trúc cộng hưởng, điện tích dương hình thành trong vòng benzen chịu tác động trực tiếp của nhóm  $-\text{NO}_2$ , làm tăng năng lượng của hệ. Còn nếu nhóm thế tiếp theo đi vào vị trí meta, không có cấu trúc cộng hưởng nào có điện tích dương chịu tác động trực tiếp của nhóm  $-\text{NO}_2$  nên sẽ thuận lợi hơn. Nói một cách chính xác, vị trí meta ít bị phản hoạt hóa hơn các vị trí octo và para.

- Các halogen (+C < -I) **phản hoạt hóa** nhân benzen nhưng lại **định hướng octo và para**.

-I:  $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$  nhưng +C:  $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$  (do kích thước obitan).

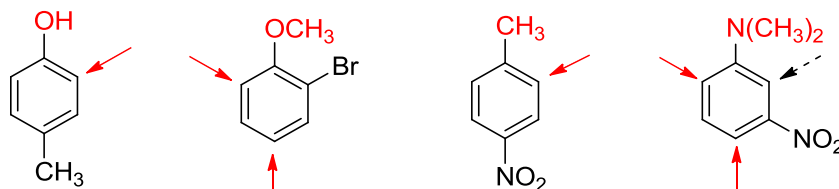
ii. *Vòng benzen có 2 hoặc nhiều nhóm thế*

- **Các yếu tố ảnh hưởng đến vị trí của nhóm thế thứ 3:**

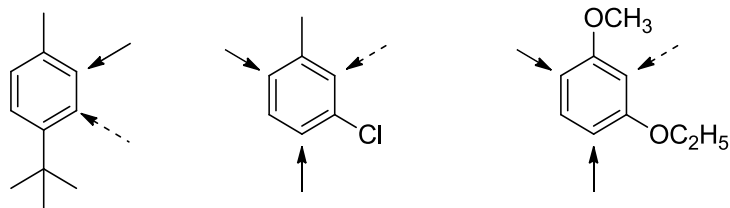
- **Yếu tố electron:** khả năng định hướng:  $-\text{NR}_2, -\text{OH} > -\text{R}$  (ankyl)  $> -\text{X}$  (halogen)  $>$  nhóm định hướng meta ( $-\text{NO}_2, -\text{CN}, >\text{C}=\text{O}, -\text{COOH}, \dots$ )
- **Yếu tố electron:** trong hai nhóm thế, nhóm nào có khả năng hoạt hóa vòng benzen mạnh hơn sẽ quyết định hướng thế.

Ví dụ:

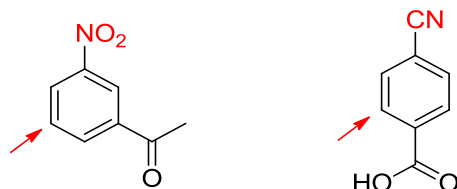
- **Yếu tố electron:**



- **Yếu tố không gian**

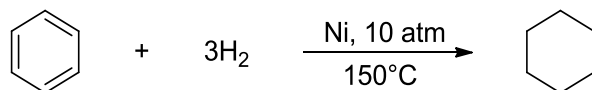
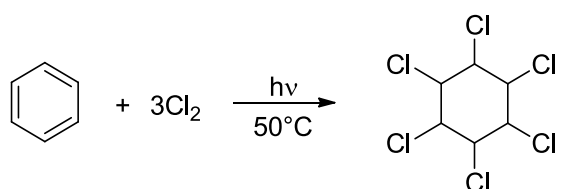


- Nếu hai nhóm cùng phản hoạt hóa, phản ứng  $S_E2Ar$  sẽ rất khó khăn. Nhóm nào có  $-C$  mạnh hơn sẽ quyết định hướng thế.

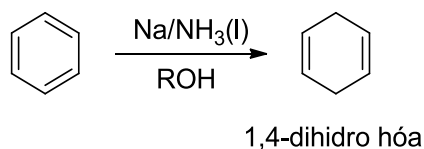


## 2. Phản ứng cộng vào vòng benzen

- Khuynh hướng cộng vào vòng no sáu cạnh là không lớn do sẽ phá vỡ hệ thơm. Chỉ có một số trường hợp xảy ra được.
- a. Cộng  $Cl_2/UV$  và cộng  $H_2/Ni$

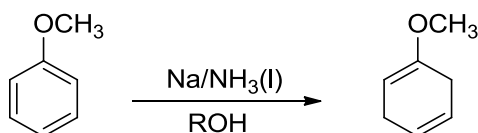


- b. Khử không hoàn toàn: phản ứng khử Birch

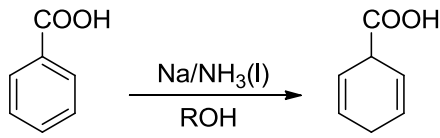


Hiệu ứng electron của các nhóm thế cũng ảnh hưởng quyết định đến vị trí khử.

- i. *Nhóm đẩy e* ( $CH_3, -OCH_3, \dots$ ): làm giảm tốc độ phản ứng và phản ứng khử xảy ra ở vị trí không có nhóm thế.

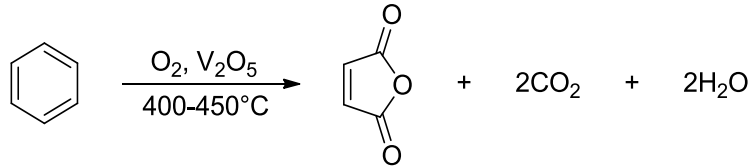


- ii. *Nhóm hút e*: tăng tốc độ phản ứng, phản ứng khử xảy ra ở vị trí của nhóm thế.



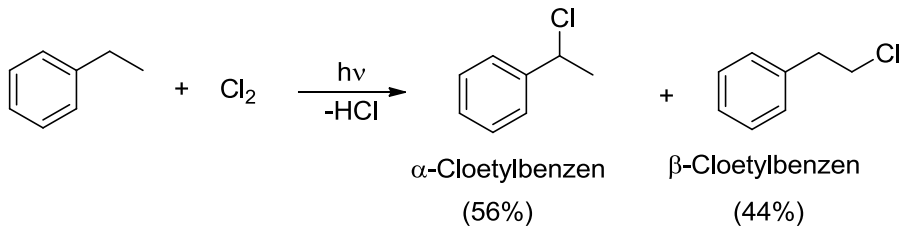
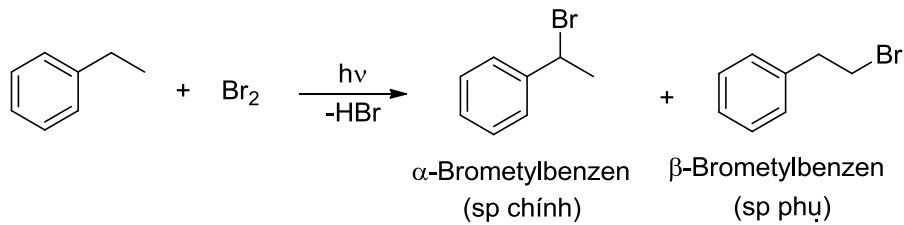
### 3. Phản ứng oxi hóa vòng benzen

- Vòng benzen bền vững với các chất oxi hóa mạnh thường được dùng để oxi hóa anken như  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , ... Tuy nhiên, khi có chất xt thích hợp, vòng benzen có thể bị oxi hóa không hoàn toàn bởi  $\text{O}_2$  kk.



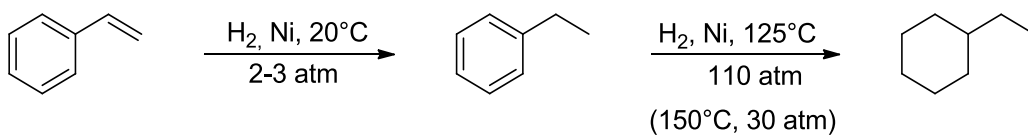
### 4. Các phản ứng ở mạch nhánh

#### a. Halogen hóa nhóm ankyl

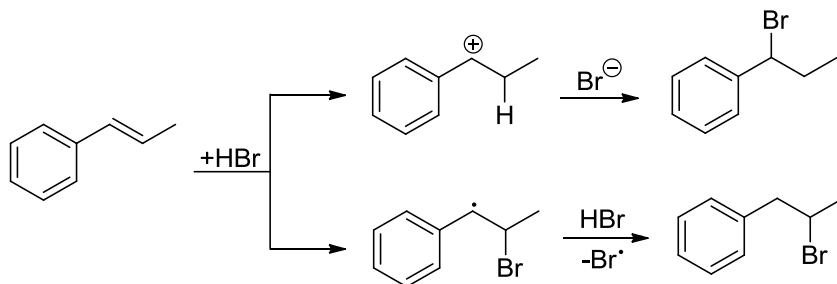


#### b. Ankenylbenzen

- Khử hóa:** cả vòng và anken ở nhánh đều có thể bị khử, nhưng nối đôi anken bị khử dễ dàng hơn nhiều:



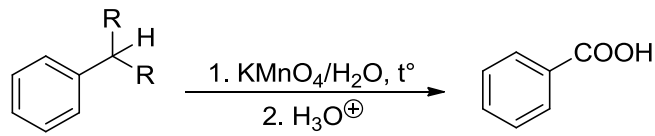
- Cộng vào lk đôi**



#### c. Oxi hóa mạch nhánh



- Nhánh ankyl (và các nhóm thế khác) lk với nhân thơm bị oxi hóa bằng cách đun nóng với dd  $\text{KMnO}_4$  tạo thành các dx của axit benzoic. Yêu cầu là ở vị trí  $\alpha$  so với vòng benzen (vị trí benzyl) phải còn ít nhất 1 nguyên tử H.

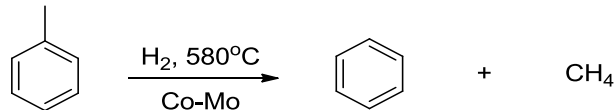
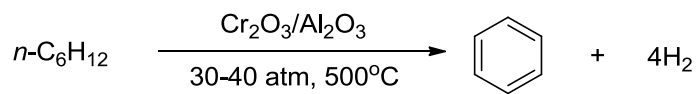


## V. Điều chế và ứng dụng

### 1. Điều chế benzen và dẫn xuất

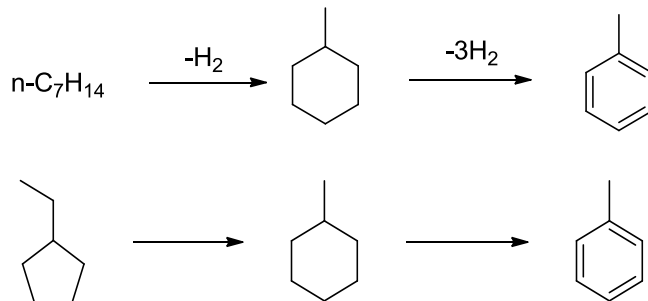
Trong công nghiệp, benzen có thể thu được bằng các phương pháp sau:

- Chưng cất nhựa than đá và chế hóa dầu mỏ.
- Trime hóa đóng vòng  $\text{C}_2\text{H}_2$ , xúc tác  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_x\text{Ni}(\text{CO})_y$

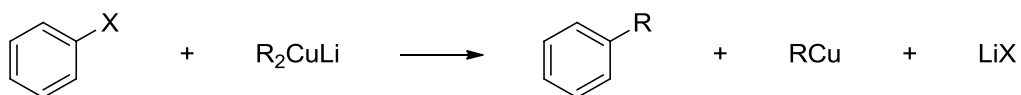


### 2. Các dẫn xuất thế của benzen:

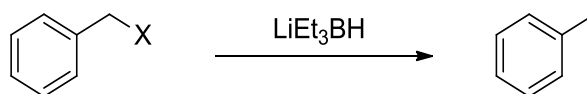
- Đề hiđro hóa đóng vòng, đồng phân hóa:



- Ankyl hóa, axyl hóa theo Fridel-Craft.
- Tổng hợp Wuyec-Fittig:  $\text{Ar-X} + \text{R-X} + 2\text{Na}$ : tạo hỗn hợp sản phẩm.
- Cơ đồng:



- Khử benzyl halogenua:



### 3. Ứng dụng:

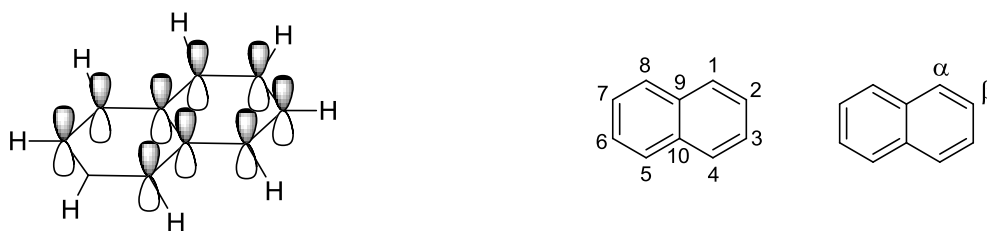
- Benzen được dùng làm dung môi, điều chế monome (40% benzen → ethylbenzen → styren, 20% benzen → phenol, 20% → xiclohexan, 4% → anhidrit maleic).

## Bài 2: HIDROCACBON THƠM – ĐỒNG ĐẲNG CỦA BENZEN

### I. Naphtalen

#### 1. Cấu trúc phân tử

- Naphtalen  $C_{10}H_8$ ,  $U=7$  có độ không no rất lớn nhưng bền với phản ứng kết hợp ?
- Phân tử có cấu trúc phẳng. 10 nguyên tử C lai hóa  $sp^2$ , mỗi nguyên tử C dùng 3 obitan lai hóa  $sp^2$  tạo lk  $\sigma$  với 2 nguyên tử và 1 nguyên tử H. Mỗi nguyên tử C còn 1 obitan p thuần khiết có 1 e độc thân, các obitan này có trục song song với nhau và vuông góc với mặt phẳng phân tử. Các obitan p xen phủ bên với nhau tạo đám mây  $e \pi$  ở phía trên và dưới mặt phẳng phân tử. Hệ là hệ liên hợp khép kín có 10  $e \pi$ .

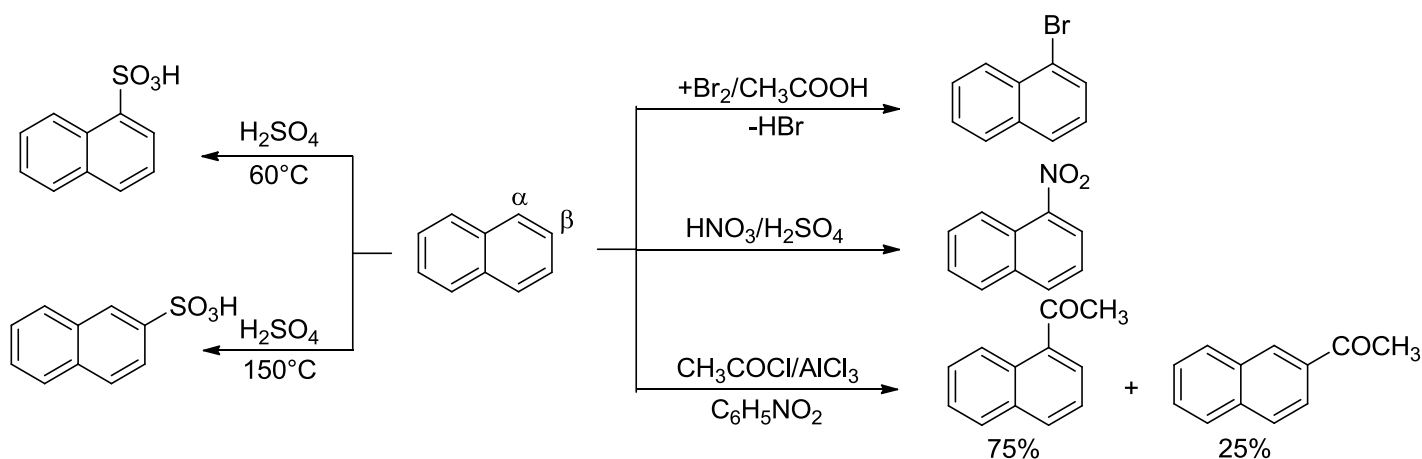


#### 2. Tính chất hóa học

- Tương tự benzen, naphtalen cũng có phản ứng đặc trưng là  $S_E2Ar$ .
- So với benzen, naphtalen kém bền với các tác nhân oxi hóa – khử hơn.

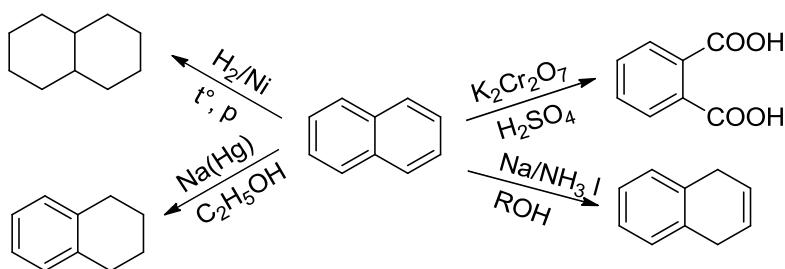
##### a. Phản ứng thế electrophin

- Các phản ứng thế electrophin vào nhân naphtalen đều cho sản phẩm thế ở vị trí  $\alpha$  (vị trí số 1). **Giải thích:** sptg của sp thế vào nhân naphtalen ở vị trí  $\alpha$  có nhiều cấu trúc giới hạn trong đó một vòng benzen vẫn còn giữ được tính thơm.



- Nếu trong vòng naphtalen có sẵn một nhóm thế thì nhóm thế này sẽ ảnh hưởng đến khả năng phản ứng và hướng thế của nhóm thế tiếp theo.

- Nhóm thế **loại I** (đặc biệt  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) ở **vị trí số 1**: định hướng vào **2 và 4** (đôi khi vào 5 và 7), nếu ở vị trí **số 2**: định hướng vào **1** (đôi khi vào 6 và 8).
  - Nhóm thế **loại II** ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ): định hướng san phía vòng benzene không có nhóm thế. Nếu ở vị trí 1: định hướng vào 5,6 và 8. Nếu ở vị trí 2 thì định hướng vào 5, 6 và 7.
- b. *Phản ứng oxi hóa – khử*



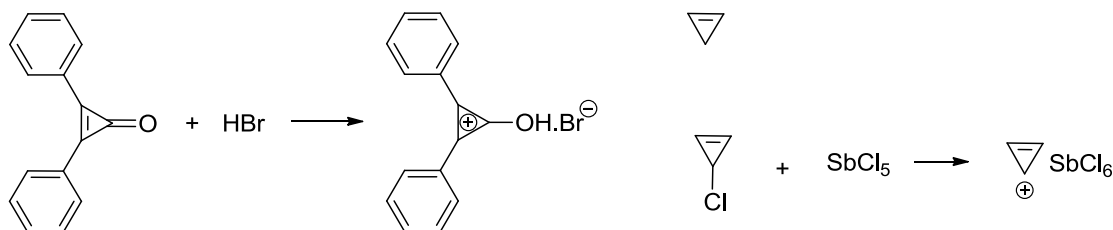
### Bài 3: HỢP CHẤT THƠM KHÔNG CHỨA VÒNG BENZEN

#### I. Điều kiện cấu trúc của hợp chất thơm, không thơm và phản thơm

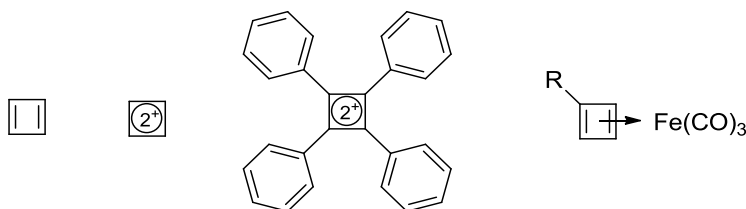
- Có nhiều hợp chất không no khác, không có cấu trúc tương đồng như benzen nhưng lại thể hiện tính thơm: như dễ tham gia các phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và bền với các tác nhân oxi hóa. Để nhận ra các hợp chất đó, Hückel đưa ra qui tắc sau:
  - **Qui tắc Hückel về tính thơm**: có cấu trúc phẳng, có hệ liên hợp khép kín và có số  $e\pi$  thỏa mãn qui tắc „ $4n + 2$ “.
  - **Hợp chất phản thơm**: phẳng, liên hợp khép kín nhưng chỉ có  $4n e\pi$ .
  - **Hợp chất không thơm**: là các hợp chất vi phạm một trong 3 tiêu chuẩn của hợp chất thơm.

#### II. Một số hợp chất thơm, không thơm và phản thơm chứa vòng benzen

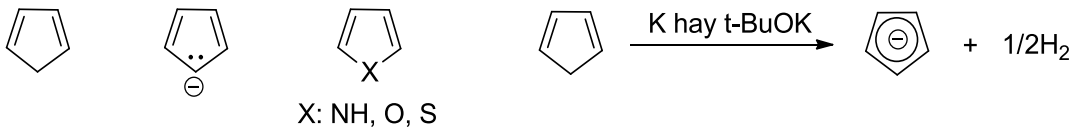
##### 1. Vòng 3 cạnh



##### 2. Vòng 4 cạnh



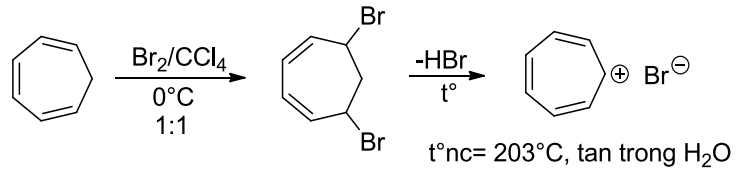
##### 3. Vòng 5 cạnh



4. Vòng 6 cạnh



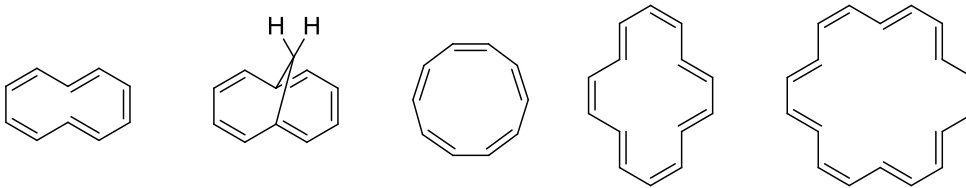
5. Vòng 7 cạnh



6. Vòng 8 cạnh



7. Hệ vòng lớn



8. Hệ vòng ngưng tụ

