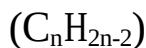


Chương 9

ALKYN - HYDROCARBON ACETYLENIC



MỤC TIÊU HỌC TẬP

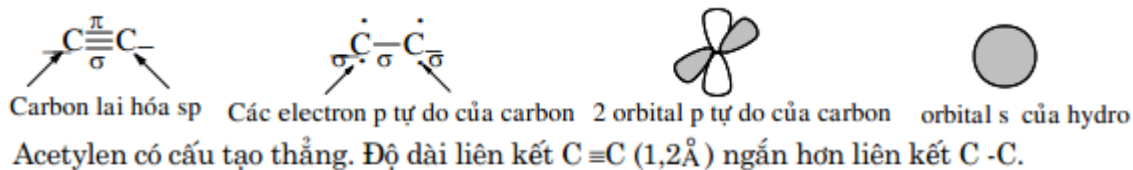
1. Trình bày được cấu tạo và gọi tên các alkyn.
2. Nêu được các tính chất hóa học của alkyn.
3. Viết được sơ đồ các phản ứng chuyển hóa tạo thành sản phẩm.

NỘI DUNG

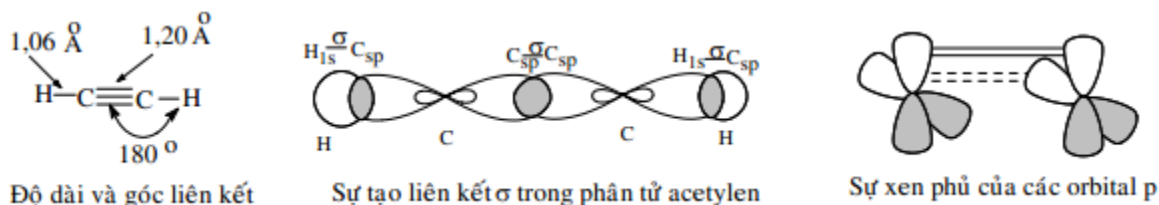
Alkyn hoặc hydrocarbon acetylenic là hợp chất không vòng chưa no có chứa một liên kết ba ứng với công thức chung C_nH_{2n-2}

1. CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ

Alkyn là những chất chứa liên kết ba $-C\equiv C-$. Nguyên tử carbon của nối ba ở trạng thái lai hóa **sp**. Liên kết ba gồm một liên kết σ và 2 liên kết π . Liên kết σ C-C được tạo thành do sự xen phủ với nhau của 2 orbital lai hóa sp của carbon. Sự xen phủ của orbital lai hóa sp của carbon với orbital s của hydro tạo thành liên kết σ C-H. Liên kết π của alkyn được tạo thành do sự xen phủ từng đôi một của các orbital p tự do của nguyên tử carbon lai hóa **sp**. Hai liên kết π của alkyn nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau.



Liên kết C - H ($1,06\text{\AA}$) ngắn hơn liên kết C - H trong ethylen ($1,08\text{\AA}$) và trong etan ($1,10\text{\AA}$). Hình dưới đây mô tả sự tạo thành liên kết ba:

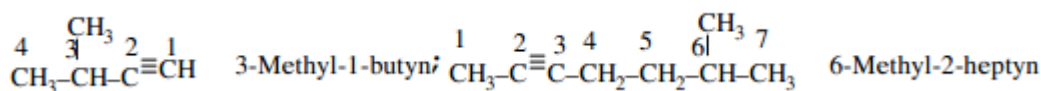


2. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

2.1. Danh pháp IUPAC

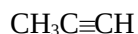
Các alkyn đều có tận cùng là **yn**. Mạch chính là mạch dài nhất có liên kết ba. Đánh số mạch chính sao cho liên kết ba có số nhỏ nhất.

Vị trí nhánh + Tên nhánh + Vị trí liên kết ba + Tên mạch chính + yn



2.2. Danh pháp hợp lý - Danh pháp acetylen

Các alkyn đơn giản được xem như dẫn xuất của acetylen



Methyl acetylen



Methylisopropylacetylen

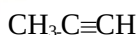


Trifluoromethyl acetylen

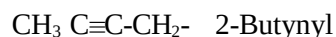
2.3. Tên các gốc



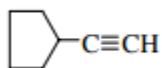
Etynyl



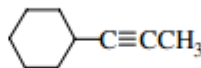
Propynyl



2-Butynyl



Etynylcyclopentan ;
Cyclopentylacetylen



Propynylcyclohexan
Methylcyclohexylacetylen

2.4. Đồng phân

Các alkyn có đồng phân cấu tạo về mạch carbon và đồng phân có vị trí của nối ba. Khác với alken, các alkyn không có đồng phân lập thể.

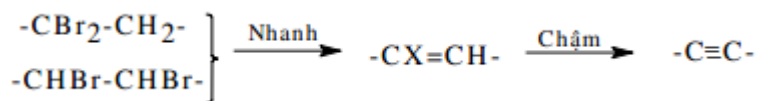
3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

3.1. Tách loại 2 phân tử HX từ hợp chất gem và vic -dihalogen

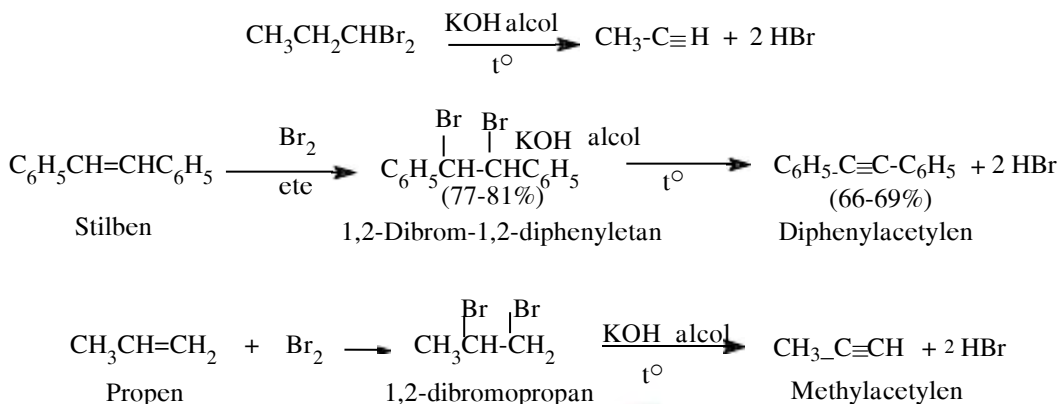
Nguyên tắc: Từ gem dihalogen - $\longrightarrow -\text{C}\equiv\text{C}- + 2\text{HX}$

Từ vic -dihalogen - $\text{CHX}-\text{CHX}- \longrightarrow -\text{C}\equiv\text{C}- + 2\text{HX}$

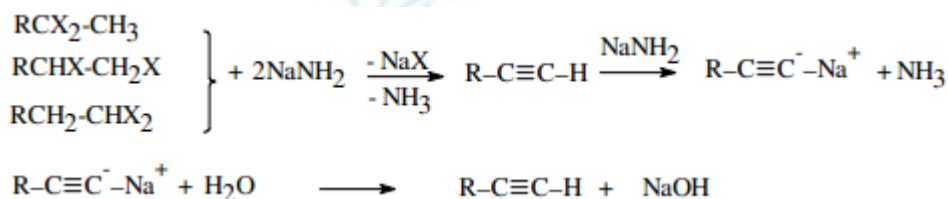
Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn:



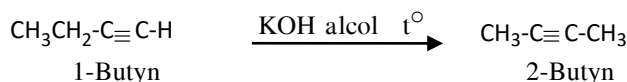
Sự tách loại xảy ra khi có mặt của KOH hoặc NaOH trong alcol và nhiệt độ .



Natri amidid NaNH_2 là một base mạnh có thể sử dụng để tách HX trong phản ứng điều chế các 1-alkyn.

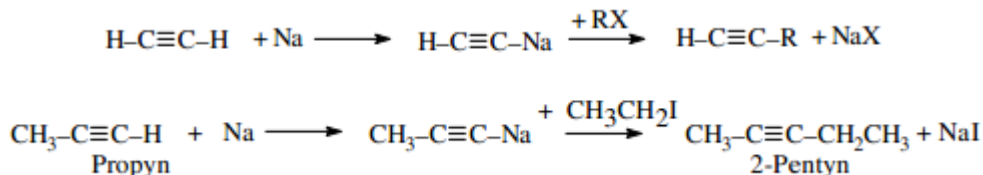


Phản ứng tách HX trong điều kiện có một base mạnh và nhiệt độ thường có thể xảy ra sự chuyển vị của nôi ba.

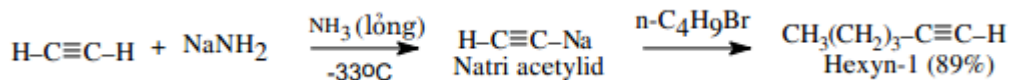


3.2. Phương pháp alkyl hóa acetylen

Anion acetylđ là một tác nhân ái nhân mạnh (một base mạnh) dễ dàng tác dụng với alkylhalogenđ để tạo thành alkin có mạch carbon dài hơn.

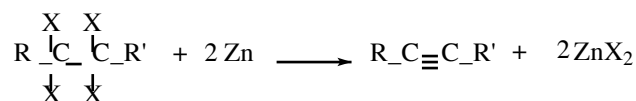


Có thể sử dụng natri amidid để tạo acetylid trong phản ứng alkyl hóa acetylen.



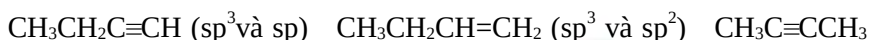
3.3. Từ hợp chất tetrahalogen

Các hợp chất có 4 halogen gắn trên 2 carbon cạnh nhau tác dụng với bột Zn kim loại trong điều kiện thích hợp cũng tạo được liên kết ba.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Sự tạo thành liên kết δ C-C $\equiv$ được tạo thành do xen phủ của orbital lai hóa Csp^3 của methyl với orbital lai hóa của carbon acetylenic. Một orbital sp của carbon acetylenic có nhiều hơn orbital sp^3 của methyl. Kết quả là liên kết có chênh lệch về độ âm điện. Mật độ điện tử trên liên kết δ C-C $\equiv$ là không đối xứng và xuất hiện momen lưỡng cực.



$$\mu = 0,80 \text{ D}$$

$$\mu = 0,30 \text{ D}$$

$$\mu = 0$$

Hợp chất alkyn không có đồng phân hình học như hợp chất alken vì acetylen có cấu trúc thẳng.

Một vài tính chất vật lý của alkyn được trình bày ở bảng 10-1.

Bảng 10: Tính chất vật lý của các hợp chất alkyn

Hợp chất	t° sôi	t° nóng chảy	Tỷ khối
Etyl	- 84,0	- 8,9	
Propyl	- 23,2	- 102,7	
Butyl-1	8,1	- 122,5	
Butyl-2	27,0	- 32,3	
Pentyl-1	39,3	- 90,0	
Pentyl-2	55,5	- 10,0	
Hexyl-1	71,0	-132,0	0,7152
Hexyl-2	84,0	- 88,0	0,7317
Hexyl-3	81,0	-105,0	0,7231
Phenylacetylen	143,0	- 43,0	
Diphenylacetylen	300,0	- 63,5	

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

5.1. Tính acid của alkyn

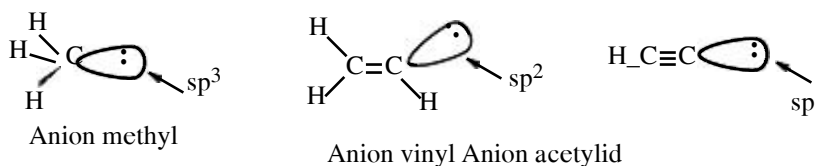
Liên kết C-H phân cực mạnh về phía carbon của liên kết ba $\text{C}\equiv\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ làm tăng momen lưỡng cực của liên kết và tăng khả năng tách hydro dưới dạng proton. Do đó tính acid của acetylen lớn hơn so với etylen và etan.

Giá trị pKa của một số chất sau đây:

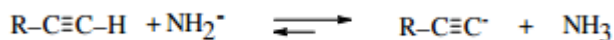
Hợp chất	H ₂ O	Alcol	Acetylen	NH ₃	Etylen	Metan
pKa	15,7	16-19	25	35	44	50



Tính base của các anion khác nhau vì nguyên tử carbon mang điện tích âm ở các trạng thái lai hóa khác nhau.

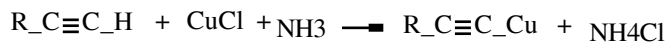
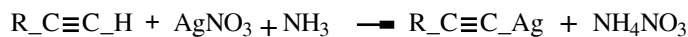


Các alkyn có nối ba ở đầu mạch (các 1-alkyn) cũng rất dễ tạo carbanion khi tác dụng với anion amidid trong amoniac lỏng.

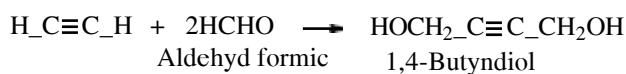


Các carbanion $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ và H_3C^- có độ bền khác nhau.

- Nguyên tử hydro trong liên kết $\equiv\text{C-H}$ còn thể hiện các phản ứng sau đây:
 - Acetylen và 1-alkyn tác dụng với kim loại kiềm, CuCl trong amoniac, AgNO_3 trong amoniac đều tạo thành acetylid hoặc alkynylid kim loại.



- Acetylen cộng hợp với aldehyd formic như là một tác nhân ái nhân.



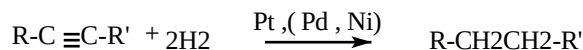
- Alkyl lithium tách proton khỏi alkyn.



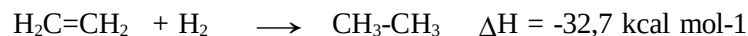
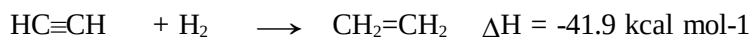
5.2. Phản ứng cộng hợp

5.2.1. Cộng hợp với hydro

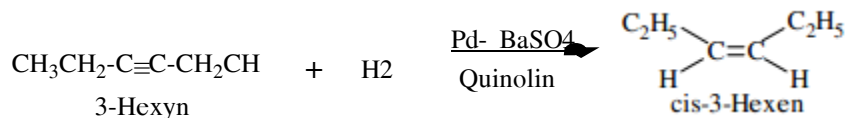
Alkyn tác dụng với hydro có xúc tác tạo thành alkan



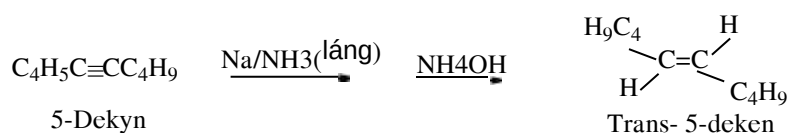
Phản ứng thường xảy ra 2 giai đoạn. Giai đoạn một toả nhiệt hơn giai đoạn hai.



Sự hydro hóa có thể dừng lại ở giai đoạn tạo alken khi dùng xúc tác đã được làm giảm khả năng hoạt hóa một phần. Hỗn hợp xúc tác đó là Pd-CaCO₃, Pd-BaSO₄-Quinolin.

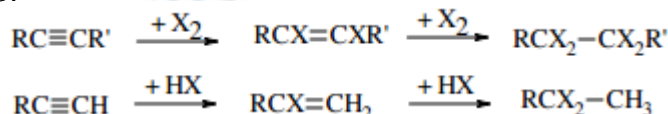


Sự cộng hydro cũng có thể xảy ra khi sử dụng natri kim loại trong amoniac lỏng.

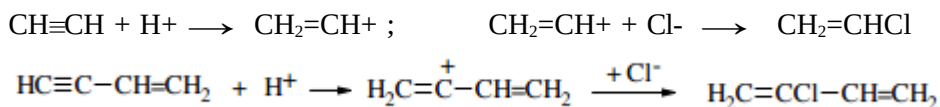


5.2.2. Phản ứng cộng hợp ái điện tử

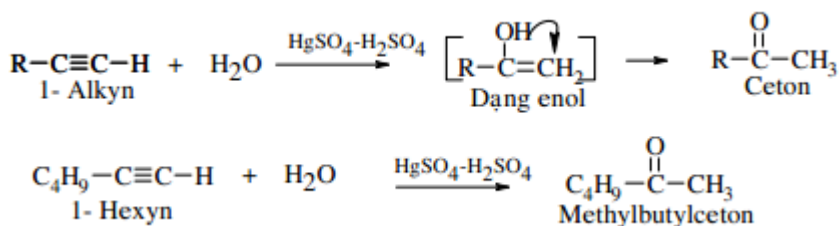
Phản ứng cộng hợp ái điện tử xảy ra tại liên kết ba theo 2 giai đoạn và tuân theo quy tắc Markonikov. Các tác nhân cộng ái điện tử có thể là X₂ (halogen), HX, H₂O.



Khi cộng hợp vào nối ba, carbocation dạng vinylic R-C⁺=CH₂ được tạo thành và dễ dàng tác dụng với các tác nhân ái nhân có trong môi trường phản ứng. Ví dụ sự tạo thành vinyl clorid:



Phản ứng cộng hợp với nước có xúc tác xảy ra qua giai đoạn tạo chất trung gian **enol**. Enol không bền dễ bị chuyển vị để tạo thành aldehyd hoặc ceton.

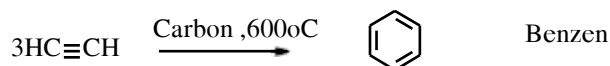
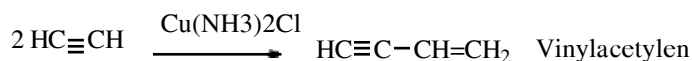


5.2.3. Cộng hợp ái nhân

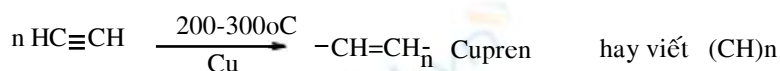
Khác với alken, các alkyn tham gia phản ứng cộng hợp với các chất ái nhân như alcol, amin, acid carboxylic, amid, HCN để tạo thành các hợp chất tương ứng.

5.3. Phản ứng trùng hợp

Ở các điều kiện thích hợp về xúc tác, nhiệt độ và áp suất, các alkyn có thể bị nhị hợp, tam hợp để tạo thành các chất tương ứng.



200 - 300°C khi có bột đồng làm xúc tác, acetylen bị trùng hợp tạo polyacetylen còn gọi là chất cao phân tử Cupren.

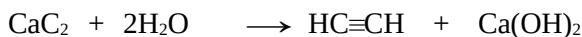


6. CHẤT ĐIỆN HÌNH

Acetylen C_2H_2

Điều chế

- Thủy phân carbur calci (đất đèn)



- Từ khí thiên nhiên: Phản ứng quan trọng trong công nghiệp để điều chế acetylen là điện cracking và cracking oxy hóa nhiệt metan.

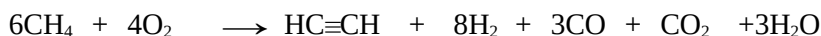
- + Điện cracking:

Cho CH_4 đi qua các điện cực, điện thế một chiều 8000V, nhiệt độ phản ứng 1600°C, tốc độ dòng khí 1000 m/s. Hỗn hợp khí thoát ra được làm lạnh ngay.



Hỗn hợp khí chứa 13% acetylen

- + Cracking oxy hóa nhiệt



Tỷ lệ $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0.65$. Nhiệt độ lò phản ứng 1500°C, tốc độ khí đi qua lò rất lớn. Làm nhanh sẽ thu được hỗn hợp khí với khoảng 8% acetylen.

Tính chất và ứng dụng.

Acetylen là chất khí không màu, nguyên chất không mùi, nhẹ hơn không khí, ít tan trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như alcol, ether, tan rất nhiều trong acetone.

Acetylen không bền về mặt nhiệt động, nó có thể bị phân hủy tạo C và H_2 kèm theo hiện tượng nổ. Phản ứng nổ tỏa nhiều nhiệt, $\Delta H_{0298} = -54.9 \text{ kcal/mol}$, nhiệt độ khí lúc đó lên tới hàng ngàn độ.

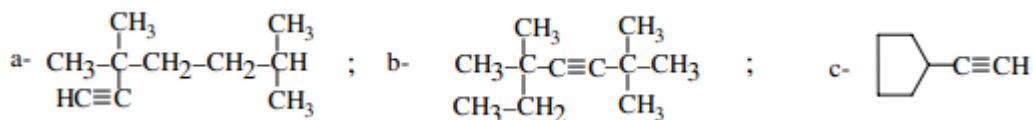
Acetylen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng, tạo CO_2 và nước, nhiệt lượng tỏa ra rất lớn. Khi dùng hỗn hợp $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2$ làm khí hàn, cắt kim loại màu, muốn hàn tốt phải dùng khí trơ (Argon) để oxy không tiếp xúc trực tiếp lên bề mặt kim loại hàn.

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của hydrocarbon sau:

a- 2- butyn; b- 2- methyl-3-hexyn; c- 2,2,5-trimethyl-4-hexyn; d- isopropylacetylen.

2. Gọi tên những hợp chất sau:



3. Viết phương trình phản ứng giữa dung dịch kiềm - rượu dư với các chất dưới đây:

a- 1,1- dibromobutan;

b- 2,2- dibromo-3,3- dimethylbutan;

c- 2,2- diclopentan

4. Viết phương trình phản ứng giữa $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ - OH- với các chất sau:

a- 1-butyn; b- 2-butyn; c- 2- pentyn; d- methylisopropylacetylen.

5. Viết sơ đồ phản ứng của acetylen với những chất sau:

a- alcol ethylic;

b- acid cyanhydric;

c- aldehyd formic;

d- aldehyd acetic;

e - aceton .

Chương 10

AREN - HYDROCARBON THƠM

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Giải thích cấu tạo của nhân thơm.
2. Gọi tên được các hydrocarbon thơm.
3. Trình bày các tính chất hóa học của benzen: cơ chế S_E .

Aren hay là hydrocarbon mà trong phân tử có mặt của một hay nhiều nhân benzen. Aren còn gọi là hydrocarbon thơm - hydrocarbon hương phượng

1. BENZEN VÀ NHÂN THƠM

1.1. Cấu tạo benzen

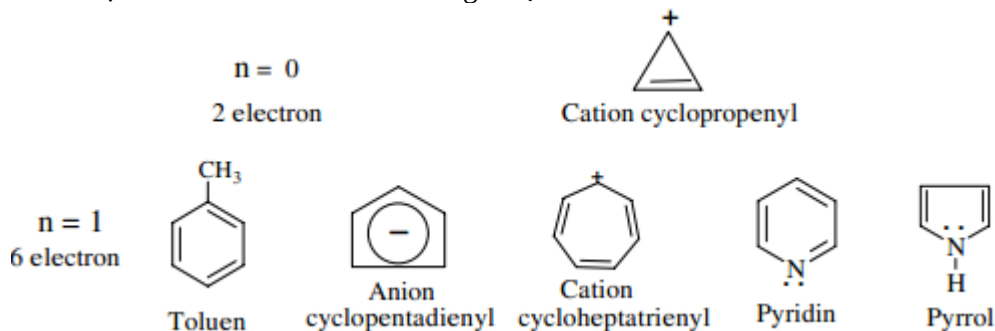
Benzen có công thức phân tử C_6H_6 . Năm 1825 lần đầu tiên Faraday M. phát hiện benzen trong khí đốt. Năm 1834 Mitscherlich E. A. điều chế benzen từ acid benzoic thu được từ cây *Styrax benzoin*. Năm 1845 Hofmann tìm thấy benzen trong nhựa than đá. Benzen có một số tính chất đặc trưng gọi là "**tính thơm**". Để giải thích tính chất đặc trưng đó các nhà hóa học đã đưa ra các dạng công thức cấu tạo của benzen.

1.2. Nhân thơm

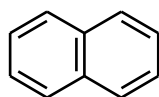
Benzen là hợp chất có tính thơm cơ bản nhất .

Những hợp chất khác có cấu tạo vòng phẳng, chưa no và liên hợp có số electron p tạo hệ thống liên hợp thỏa mãn với công thức Huckel $4n+2$ đều có tính thơm tương tự benzen. Trong công thức Huckel, n là số tự nhiên $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Những phân tử hoặc ion thỏa mãn công thức trên gọi là *nhân thơm*. Các ion có thể là carbocation hoặc carbanion.

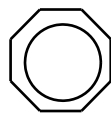
Ví dụ: Về các nhân thơm với các giá trị **n** khác nhau.



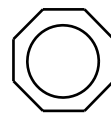
$n = 2$
10 electron



Naphthalen



Anion
cyclononatetraenyl



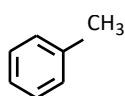
Dianion
cyclooctatetraen

Cyclooctatetraen khung có tính thơm; khung phải là nhân thơm và cyclooctatetraen chỉ có 8 electron và khung có cấu trúc phẳng (khung liên hợp).

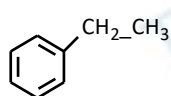
2. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

Nếu thay thế một hay một số nguyên tử hydro trong phân tử benzen bằng một hay một số gốc alkyl thì thu được các đồng đẳng của benzen. Các đồng đẳng benzen được gọi tên bằng cách gọi tên gốc alkyl theo thứ tự từ đơn giản đến phức tạp có kèm theo vị trí trên nhân thơm và cuối cùng thêm chữ benzen.

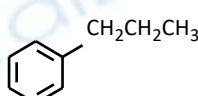
Vị trí nhánh + tên nhánh + benzen



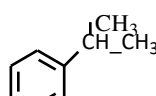
Toluen



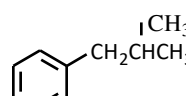
Ethylbenzen



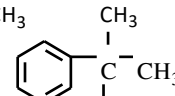
n-Propylbenzen



Iso-Propylbenzen

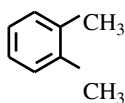


Iso-butylbenzen

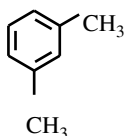


Tert-butylbenzen

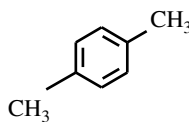
Nếu các đồng đẳng có 2 gốc alkyl gắn vào nhân benzen thì 2 nhóm này có thể ở các vị trí khác nhau. Chúng là những đồng phân của nhau.



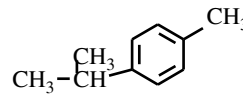
1,2-Dimethylbenzen
o-Xylen



1,3-Dimethylbenzen
m-Xylen



1,4-Dimethylbenzen
p-Xylen



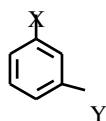
1-Methyl-4-isopropylbenzen
p-Xymen

Các tiếp đầu ngữ ortho (o), meta (m), para (p) được dùng để gọi tên các đồng phân có hai nhóm thế. Ortho chỉ 2 vị trí cạnh nhau. Meta chỉ 2 vị trí trên vòng cách nhau một nguyên tử carbon. Para chỉ 2 vị trí đối diện nhau.



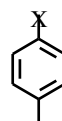
Orto (o-)

Vị trí : 1,2



Meta (m-)

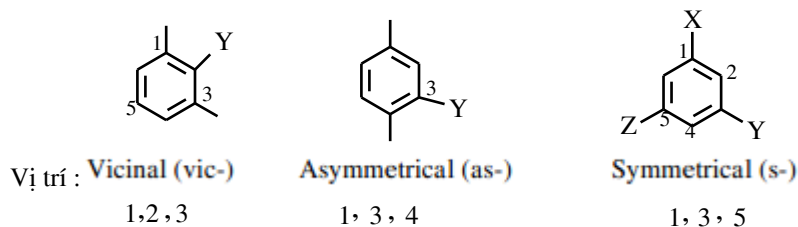
1,3



Y Para (p-)

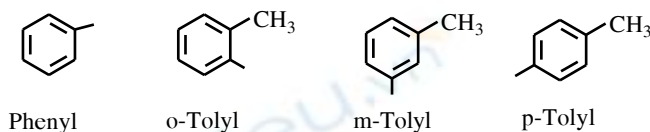
1,4

Hợp chất có 3 nhóm thế trên vòng: Vicinal (vic-) chỉ 3 nhóm thế hoàn toàn cạnh nhau. Asymmetrical (as-) chỉ 3 vị trí không đối xứng. Symmetrical (s-) chỉ 3 vị trí đối xứng.

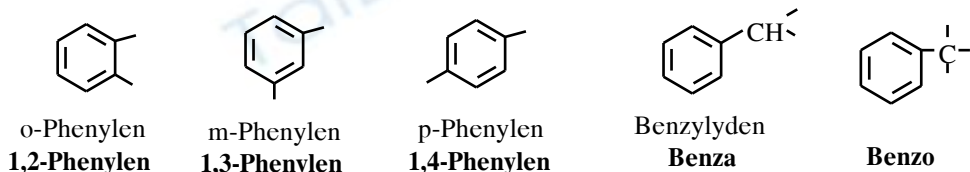


Danh pháp các gốc:

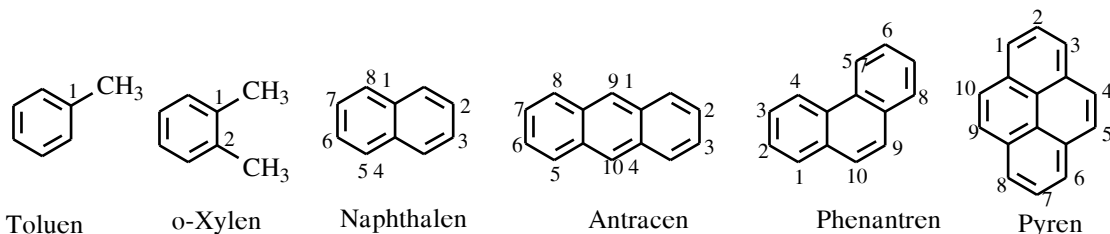
Nếu lấy bớt một nguyên tử hydro của benzen hoặc đồng đẳng sẽ thu được gốc hóa trị một và có tên gọi như sau:



Nếu lấy 2 nguyên tử hydro trên vòng benzen ta có gốc hóa trị 2 và có tên gọi:



Theo danh pháp IUPAC các hydrocarbon thơm đơn giản thường được quy ước gọi theo tên thông thường và đánh số theo những quy tắc nhất định.

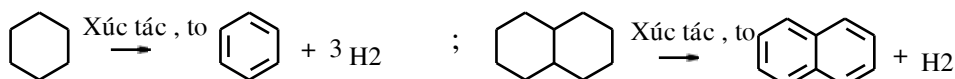


3. Phương pháp điều chế

Nhựa than đá là nguồn nguyên liệu chủ yếu và quan trọng cung cấp các hydrocarbon thơm. Ứng dụng một số phương pháp hóa học để điều chế các hydrocarbon thơm.

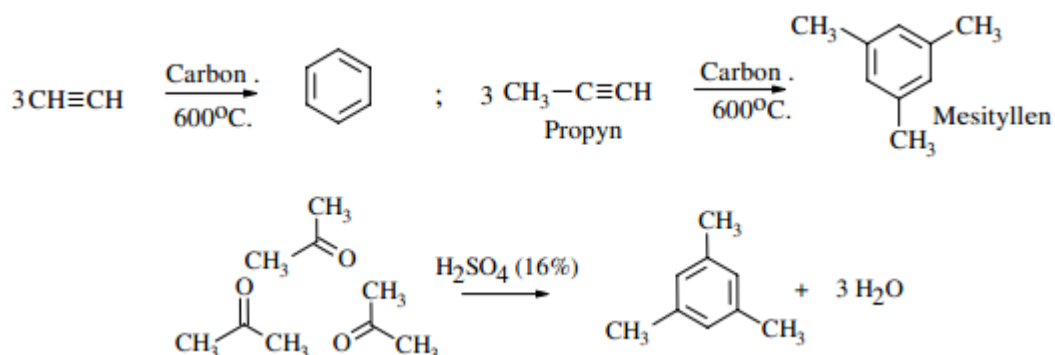
3.1. Phương pháp dehydro hóa các cycloalkan

Các cycloalkan đơn vòng và đa vòng như cyclohexan, decalin (perhydronaphtalen) khi có xúc tác và nhiệt độ thích hợp có thể bị dehydro hóa và tạo thành hydrocarbon thơm tương ứng.



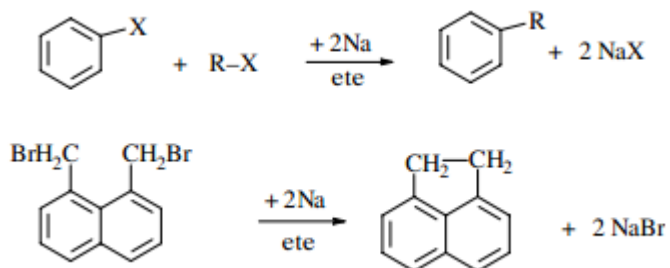
3.2. Phương pháp trimer hóa

Benzen, mesitylen (1,3,5- trimetylbenzen) có thể được điều chế từ acetylen, propyn hoặc aceton khi có các xúc tác phù hợp .



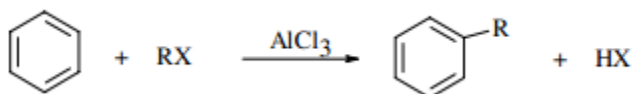
3.3. Phương pháp Wurtz -Fittig

Phương pháp này tương tự với phương pháp điều chế alkan. Cho kim loại hoạt động tác dụng với dẫn xuất halogen thơm và alkyl halogenid.



3.4. Phương pháp alkyl hóa theo phản ứng Friedel - Crafts

Đây là phương pháp để điều chế các đồng đẳng của benzen (Xem tính chất hóa học của hydrocarbon thơm).



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Các đồng đẳng của benzen là những chất lỏng, một số là chất rắn. Chúng đều có mùi đặc trưng.

Tính chất lý học của một số hydrocacbon thơm

Công thức	Tên gọi	Vị trí	to nóng chảy	to sôi	Tỷ khối
C_6H_6	Benzen	-	+ 5,51	80,10	0,8790
$C_6H_5CH_3$	Toluen	1	-95,0	110,6	0,8669
$C_6H_4(CH_3)_2$	o-Xylen	1,2	-29,0	144,4	0,8802
	m-Xylen	1,3	- 53,6	139,1	0,8641
	p-Xylen	1,4	+ 13,2	138,4	0,8610
$C_6H_5C_2H_5$	Ethylbenzen	1	-94,0	136,2	0,8669
$C_6H_5C_3H_7$	Propylbenzen	1	-101,6	159,2	0,8620
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	iso-Propylbenzen	1	-96,9	152,4	0,8618
$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	p-Methylisopropylbenzen	1,4	-73,5,	176,0	0,8570

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Từ cấu tạo liên hợp của vòng benzen, hydrocarbon thơm có các loại phản ứng:

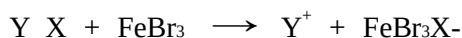
- Phản ứng thế ái điện tử vào nhân benzen.
- Phản ứng cộng vào vòng benzen.
- Phản ứng oxy hoá.

5.1. Phản ứng thế ái điện tử trên vòng benzen

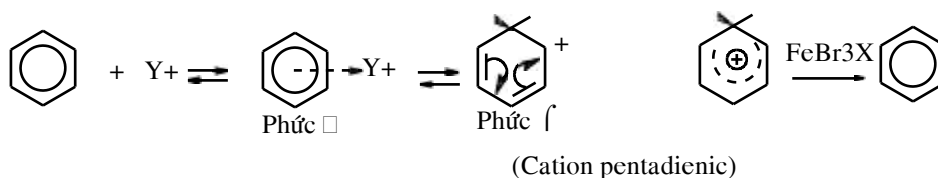
Cơ chế chung các phản ứng thế ái điện tử xảy ra qua 2 giai đoạn chủ yếu:

- Giai đoạn một là sự hình thành tác nhân ái điện tử Y^+ .
- Giai đoạn hai là sự tương tác giữa tác nhân ái điện tử với vòng benzen để tạo phức π phức δ và sản phẩm của phản ứng thế.

Phản ứng thế tiến hành trong môi trường acid mạnh hoặc có mặt một chất xúc tác. Acid mạnh hoặc xúc tác có tác dụng chuyển hóa tác nhân phản ứng thành dạng ái điện tử Y^+ (electrophile).



Tác nhân Y^+ sẽ tương tác với nhân benzen tại vị trí có mật độ electron cao nhất



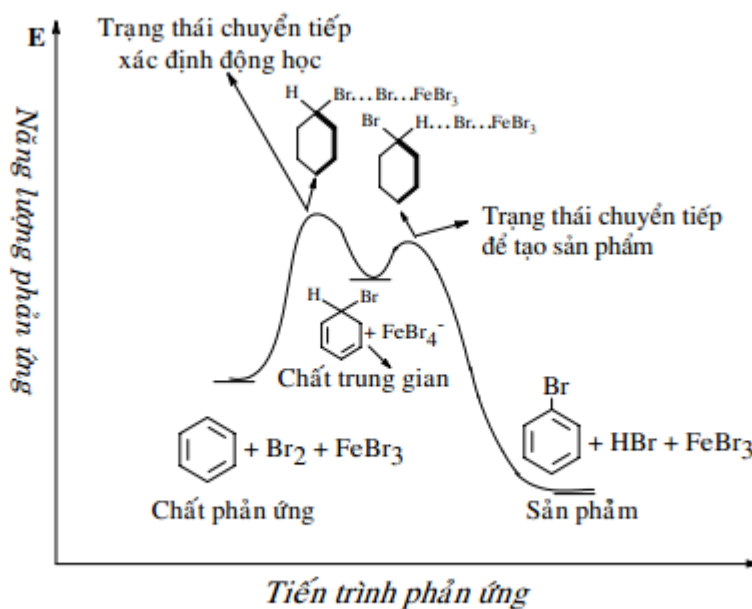
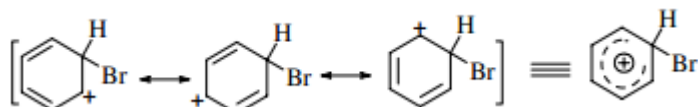
Có các loại phản ứng thế ái điện tử vào vòng benzen như sau:

5.1.1. Phản ứng halogen hóa

Tương tác của halogen như clor, brom với benzen khan ở nhiệt độ thường, có mặt xúc tác bột sắt hoặc các acid Lewis như FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , SbCl_3 hoặc các iod, sẽ xảy ra phản ứng mãnh liệt và tạo sản phẩm là các dẫn xuất halogen của hydrocarbon thơm như clorobenzen, bromobenzen. Phản ứng brom hóa như sau:

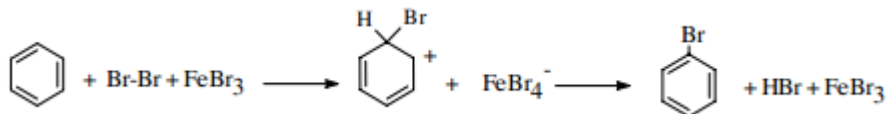


Carbocation trung gian của hệ liên hợp, mỗi carbon ở trạng thái lai hóa sp^3



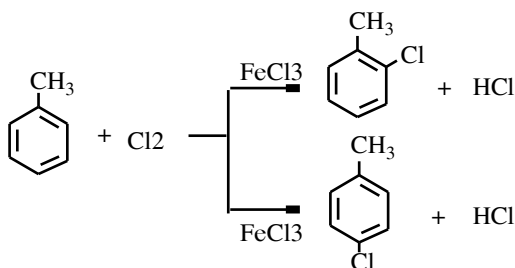
Hình 11.3. Biểu đồ thay đổi năng lượng ứng với các trạng thái trong phản ứng brom hóa

Phản ứng brom hóa của benzene:



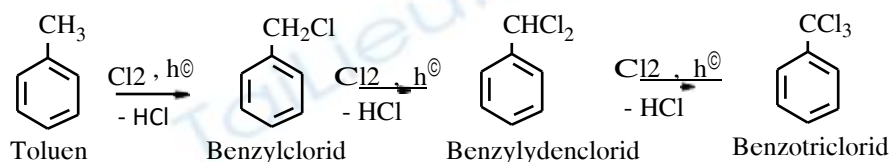
Có thể trình bày biểu đồ thay đổi năng lượng ứng với các trạng thái hình thành trong phản ứng brom hóa như hình 11-3.

Clor hóa toluen cần xúc tác FeCl_3 tạo ra hỗn hợp o-clorotoluen và p-clorotoluen

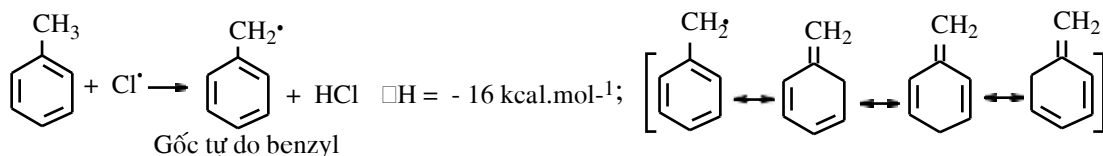


Phản ứng halogen hóa vào mạch nhánh của hydrocarbon thơm khi có xúc tác là ánh sáng không phải là phản ứng thế ái điện tử mà là phản ứng halogen hóa xảy ra theo cơ chế gốc.

Clor hóa toluen khi có xúc tác ánh sáng tạo ra các sản phẩm benzylclorid, benzylden clorid (benzalclorid) và benztotriclorid.



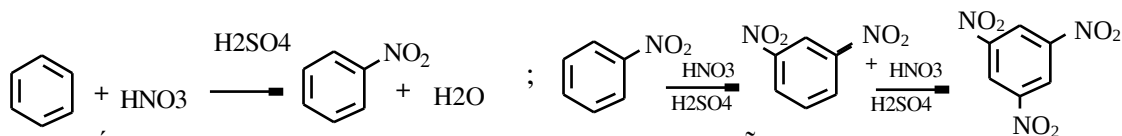
Sự tạo gốc tự do benzyl cần năng lượng thấp. Gốc benzyl bền nhờ sự liên hợp.



Sự tạo thành hợp chất halogen ở nhân benzen và ở mạch nhánh là những hợp chất hữu cơ có nhiều lĩnh vực ứng dụng.

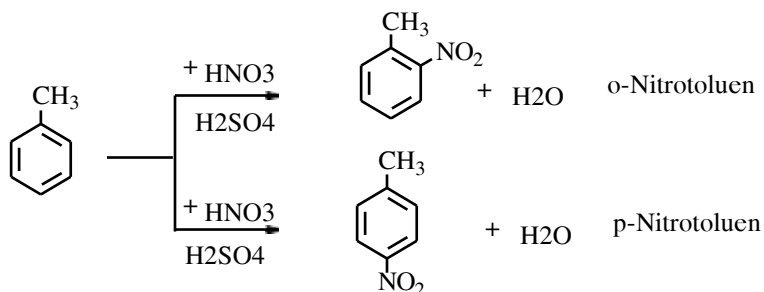
5.1.2. Phản ứng nitro hóa

Phản ứng nitro hóa là phản ứng thay thế nguyên tử hydro của hydrocarbon bằng nhóm NO_2 . Tác nhân tạo ra $^+\text{NO}_2$ thường là hỗn hợp sulfonitric ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Tùy trường hợp, tác nhân nitro hóa cụ thể là acid nitric đặc hay loãng hoặc hỗn hợp acid nitric với anhydrid acetic. Nitro hóa benzen, toluen bằng hỗn hợp acid nitric và acid sulfuric xảy ra dễ dàng. Sản phẩm tạo thành tùy theo nhiệt độ, nồng độ acid.

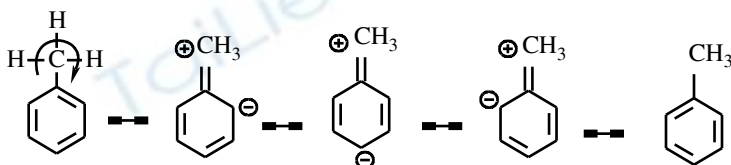


Tiếp tục nitro hóa mononitrobenzen phải sử dụng hỗn hợp acid nitric có nồng độ và nhiệt độ cao hơn. Sản phẩm tạo thành là meta - dinitrobenzen. Đưa thêm nhóm nitro thứ ba vào phải tiến hành trong điều kiện khắc nghiệt hơn. Lý do là nhóm nitro làm giảm hoạt hóa, mật độ electron trên các vị trí của vòng benzen giảm đi, sự thế ái điện tử tiếp tục vào nitrobenzen sẽ khó khăn hơn.

Toluen bị nitro hóa sẽ tạo thành hỗn hợp sản phẩm gồm o -nitrotoluen và p - nitrotoluen.



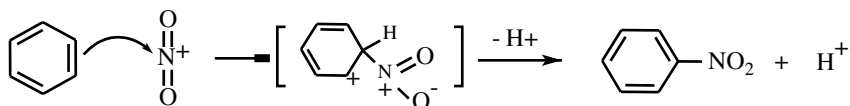
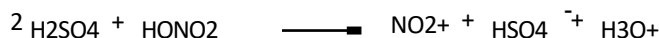
Nhóm methyl trong toluen có tác dụng đẩy electron (do siêu liên hợp và cảm ứng) làm cho mật độ electron trong vòng benzen tăng lên, đặc biệt ở các vị trí ortho và para, vì vậy sự thế xảy ra ưu tiên tại các vị trí này. ảnh hưởng đó có thể được minh họa bằng các trạng thái cộng hưởng của toluen như dưới đây:



Các sản phẩm nitro hóa hydrocarbon thơm làm phong phú thêm nguồn nguyên liệu để sản xuất nhiều loại thuốc nhuộm, thuốc nổ ...

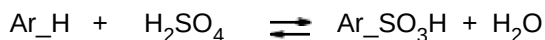
Cơ chế phản ứng nitro hóa

NO_2^+ là tác nhân ái điện tử rất mạnh, có cấu trúc thẳng. Sự hình thành tác nhân này là do sự tương tác giữa acid nitric và acid sulfuric.



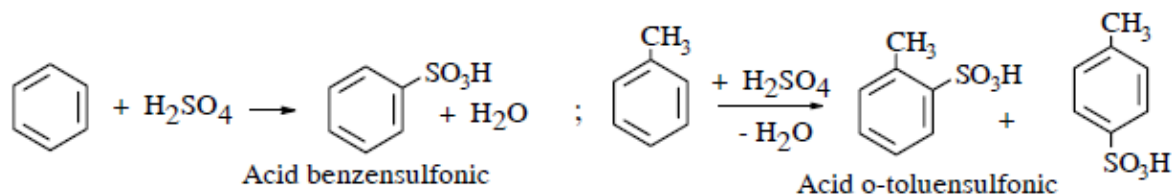
5.1.3. Phản ứng sulfonic hóa

Sulfonic hóa là phản ứng gắn nhóm sulfonic $-\text{SO}_3\text{H}$ vào phân tử chất hữu cơ. Các tác nhân sulfonic hóa thường là H_2SO_4 đậm đặc, hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ (oleum). Phản ứng sulfonic hóa có tính chất thuận nghịch.

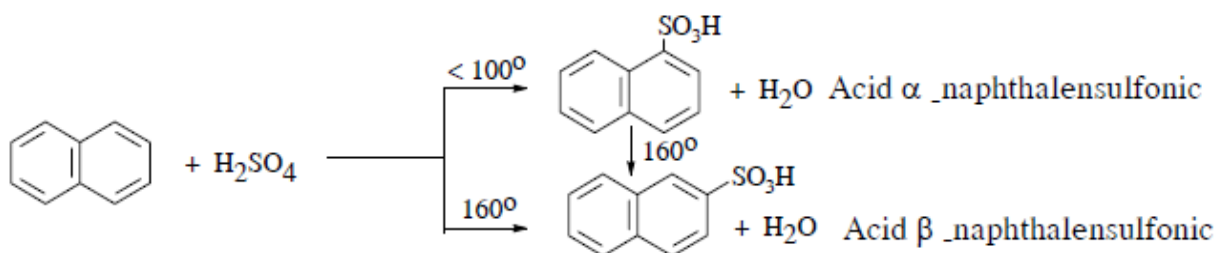


Lượng nước sinh ra khiến những làm loãng nồng độ của acid mà cần gây nên tính chất thuận nghịch của phản ứng.

Các đồng đẳng của benzen dễ xảy ra phản ứng sulfonic hóa.



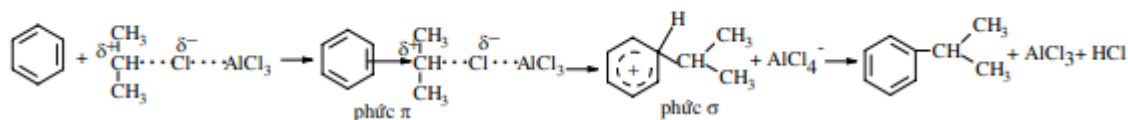
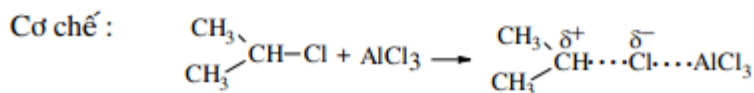
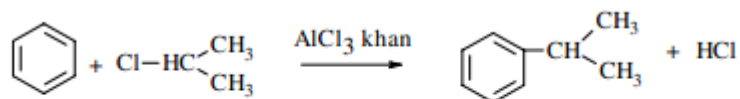
Hợp chất đa nhân thơm như naphthalen: sự sulfonic hóa phụ thuộc nhiều đến nhiệt độ và nồng độ của acid.



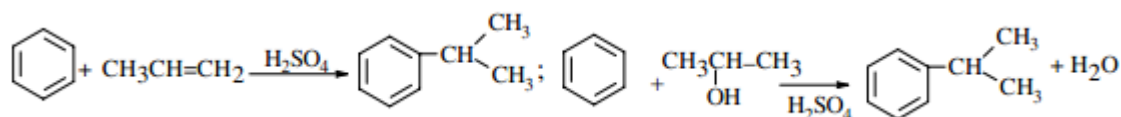
5.1.4. Alkyl hoá hydrocarbon thơm

Thay thế nguyên tử hydro của nhân thơm bằng gốc alkyl.

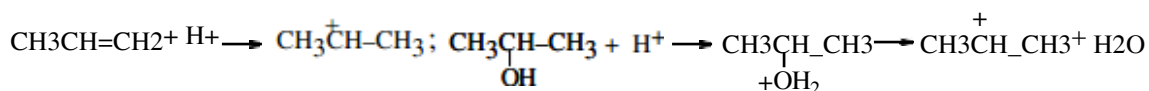
Tác nhân phản ứng là alkyl halogenid RX với xúc tác là các acid Lewis như AlCl_3 khan (phản ứng Friedel -Crafts) hoặc FeBr_3 , FeCl_3 .



Tác nhân alkyl hóa cũng có thể là alken, alcol khi có H_2SO_4 hoặc H_3PO_4 làm xúc tác:

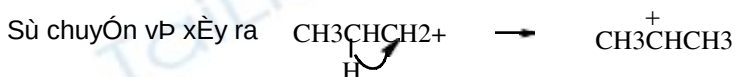
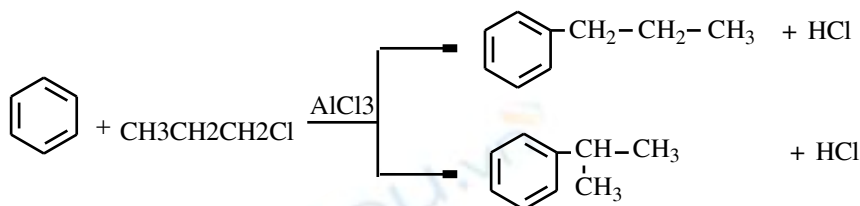


Trong những phản ứng này tác nhân ái điện tử dạng carbocation được hình thành do alken, alcol tác dụng với proton H^+ theo các phản ứng như sau:



Phản ứng alkyl hóa khó dừng lại ở giai đoạn tạo monoalkyl. Tiếp tục phản ứng để tạo di, trialkyl. Sự có mặt của gốc alkyl sẽ hoạt hóa nhân thơm và làm thuận lợi cho phản ứng thế ái điện tử tiếp theo.

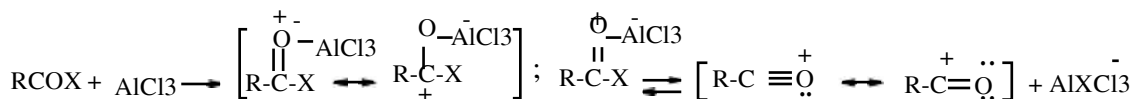
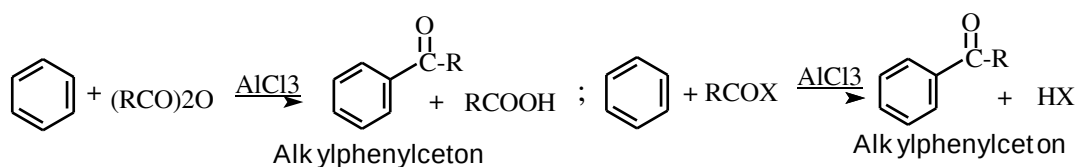
Sản phẩm phản ứng alkyl hóa có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh vì các tác nhân ái điện tử hình thành có thể bị chuyển vị để có carbocation bền vững.



5.1.5. Phản ứng acyl hóa

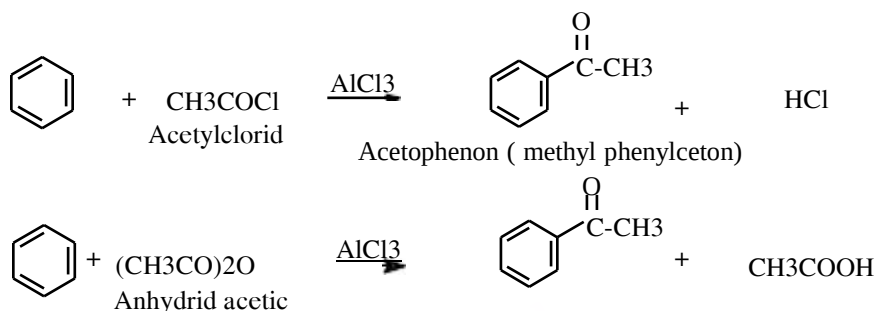
Thay thế nguyên tử hydro của hydrocarbon thơm bằng nhóm acyl RCO gọi là phản ứng acyl hóa. Tác nhân acyl hóa là halogenid acid RCOX, anhydrid acid (RCO)₂O. Xúc tác cho phản ứng acyl hóa thường là AlCl₃ khan (phản ứng Friedel-Crafts) hoặc có thể dùng các loại xúc tác ái điện tử khác như AlBr₃, GaCl₃, FeCl₃, SbCl₃, SnCl₄, BCl₂

Sản phẩm acyl hóa là các ceton:

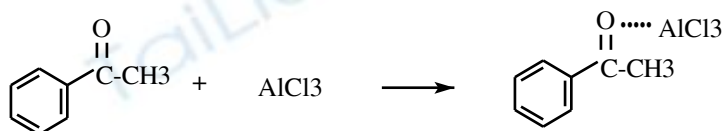


Ví dụ:

Sử Acetyl hóa benzen bằng acetylclorid hoặc anhydrid acetic xảy ra theo phản ứng



Phản ứng acyl hóa thường tiến hành trong dung môi carbondisulfid (CS₂) hoặc nitrobenzen. Lượng xúc tác AlCl₃ phải dùng nhiều hơn vì giữa sản phẩm và xúc tác có thể tạo phức chất.

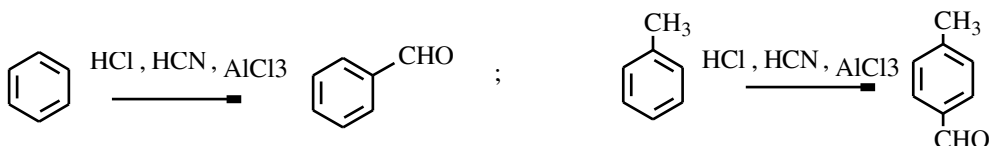


5.1.6. Một số phản ứng thế ái điện tử khác

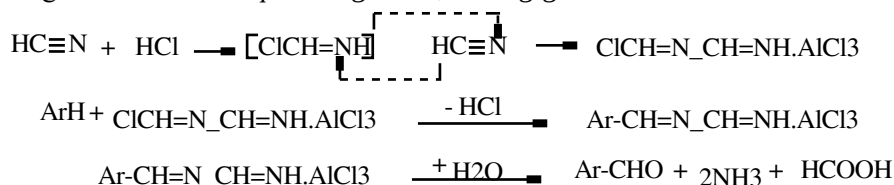
Phản ứng thế hydro của hydrocarbon thơm bằng nhóm chức aldehyd -CHO.

• Phản ứng Gatterman

Tác nhân phản ứng là hỗn hợp $\text{HCl} + \text{HCN} + \text{AlCl}_3$



Có thể giải thích cơ chế qua các giai đoạn trung gian:



• Phản ứng Gatterman - Koch

Tác nhân phản ứng là hỗn hợp $\text{CO} + \text{HCl} + \text{AlCl}_3$.

