

## บทที่ 9

### สารประกอบแอโรมาติก (Aromatic)

แอโรมาติก (Aromatic) มาจากภาษากรีกว่า “aroma” แปลว่า น้ำหอมหรือเครื่องหอม ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งที่มีธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบมีโครงสร้างเป็นวง จึงเรียกรวมกลุ่มสารประกอบแอโรมาติก (Aromatic) โดยมีวงเบนซีน (Benzene) เป็นโครงสร้างหลัก จึงเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Benzenoid compound มีสมบัติแตกต่างจากสารพวกแอลิไซคลิก (Alicyclic compound) โดยอาจมีวงเดียวหรือหลายวงก็ได้ ถ้าเป็นวงเดียวไม่มีหมู่ใดๆ มาเกาะจะมีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_n$  เช่น เบนซีนมีสูตร  $C_6H_6$  เป็นต้น ถ้ามีหลายวงจะมีสูตรแตกต่างกันตามจำนวนวงของสารนั้น เช่น แนพทาลีน (มี 2 วงติดกัน) มีสูตร  $C_{10}H_8$  แอนทราซีน (มี 2 วงติดกัน) มีสูตร  $C_{14}H_{10}$  เป็นต้น ส่วนสารประกอบที่มีสมบัติเช่นเดียวกับสารประกอบแอโรมาติก แต่ไม่มีวงเบนซีนเรียกว่า Non-benzenoid compound

สมบัติทั่วไปของสารประกอบแอโรมาติกมีดังนี้

1. สารประกอบแอโรมาติกจะมีโครงสร้างเป็นวง (Cyclic หรือ ring structure)
2. เป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว แต่ไม่ตอบสนองต่อวิธีการทดสอบที่ใช้สำหรับสารไม่อิ่มตัว
3. มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนที่สูง ดังนั้นเมื่อเผาไหม้จึงมีควันมาก (smoky หรือ sooty flame)
4. เป็นสารประกอบที่มีความเสถียรสูงมาก (Unusually stable compounds)
5. ความเสถียรเกิดจากการเคลื่อนที่ของไพ-อิเล็กตรอน ( $\pi$ -electrons) ไปตามระนาบของวงแหวน (Planar ring structure) สอดคล้องกับกฎของฮุกเกิล (Huckel's rule) กล่าวคือ สารประกอบที่เป็นวงจะมีสมบัติเป็นแอโรมาติกได้จะต้องมีการเคลื่อนย้ายของระบบไพ-อิเล็กตรอน  $(4n+2)$
6. คาร์บอนแต่ละอะตอมในวงมีออร์บิทัล p หนึ่งออร์บิทัล
7. วงต้องมีลักษณะแบนราบหรือใกล้เคียงมากที่สุด เพื่อให้ออร์บิทัล p ในวงซ้อนทับอย่างต่อเนื่อง

### 9.1 สารประกอบแอโรมาติก (Aromatic hydrocarbons or Arenes)

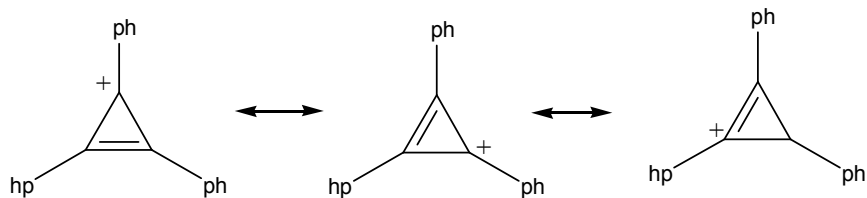
#### 9.1.1 สารประกอบแอโรมาติกวงเดียว

แอรีน (Arene) เป็นรูปทั่วไปของแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน มีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n-6y}$  เมื่อ  $y$  คือจำนวนวงแหวน ถ้า  $n=6$ ,  $y=1$  มีสูตรเป็น  $C_6H_6$  เป็นสมาชิกตัวแรกของแอโรมาติก

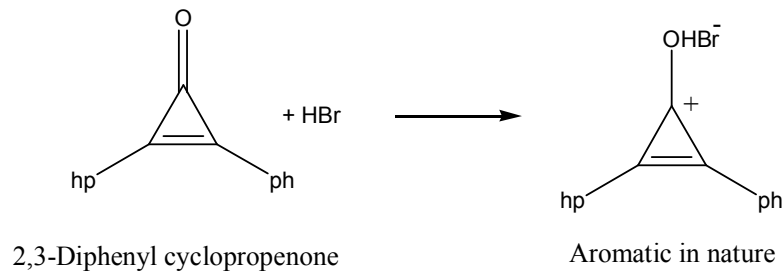
ไฮโดรคาร์บอน มีชื่อเรียกว่าเบนซีน (Benzene หรือ Phene) ค้นพบโดยฟาราเดย์ (Faraday, 1825) และเสนอโครงสร้างที่ถูกต้องโดยเคคูเล (1865) แหล่งที่พบมากที่สุด คือ น้ำมัน ถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียม

สารประกอบแอโรมาติกจะมีความเสถียรเป็นพิเศษเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ของไพ-อิเล็กตรอนไปตามระนาบของวงแหวนได้อย่างสะดวก และสารประกอบที่เป็นวงจะมีสมบัติเป็นแอโรมาติกได้จะต้องมีการเคลื่อนย้ายของระบบไพ-อิเล็กตรอน ( $4n+2$ ) เมื่อ  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  (Sharma, A.K., 2006 : 43.1)

1) เมื่อ  $n=0$  ไพ-อิเล็กตรอน ( $4 \times 0 + 2$ ) มีสมบัติเป็นแอโรมาติก เช่น Triphenyl cyclopropyl cation ดังโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่อไปนี้



เกลือของสารประกอบมากมายที่มี Cyclopropenium cation มีสมบัติแอโรมาติก เช่น Hydroxy diphenylcyclopropyl bromide

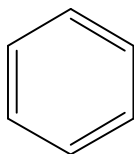


โดยไพ-อิเล็กตรอนของ  $>C=O$  จะส่งไปให้อะตอมของออกซิเจน

กรณีที่สำคัญอีก เช่น เมื่อนำ Chlorocyclopropene ไปทำปฏิกิริยากับ Antimony pentachloride จะได้ผลผลิตเป็น Cyclopropenium hexachloro antimonate

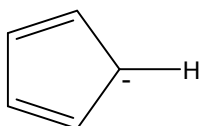


2) เมื่อ  $n=1$  นั่นคือ  $(4 \times 1 + 2) \pi = 6\pi$  อิเล็กตรอน โดย 1 วงแหวนของสารมี  $6\pi$  อิเล็กตรอน สารประกอบเหล่านี้มีสมบัติแโรมาติก เช่น เบนซีน (Benzene)

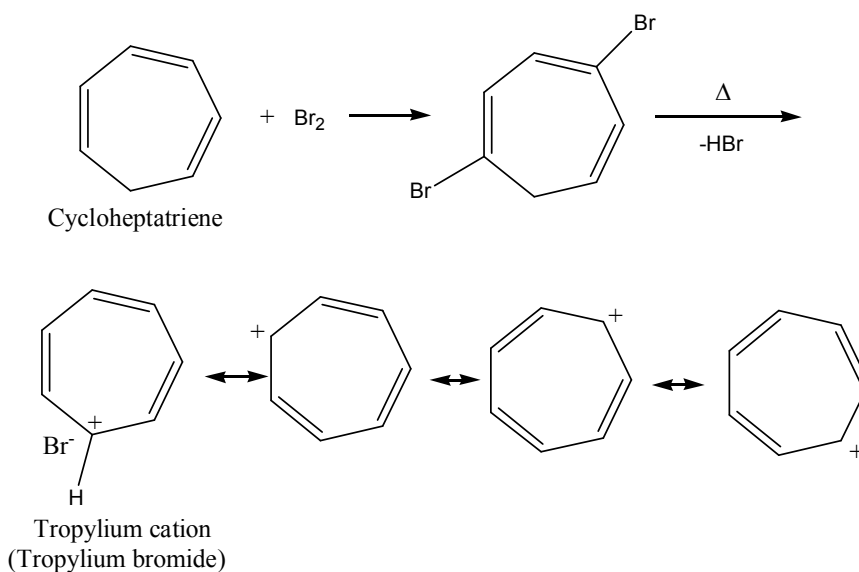


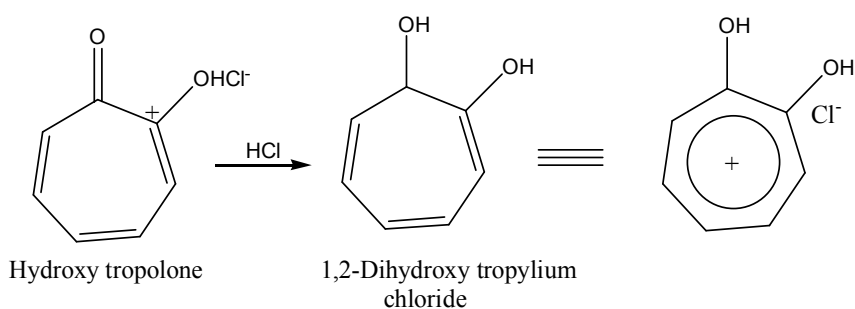
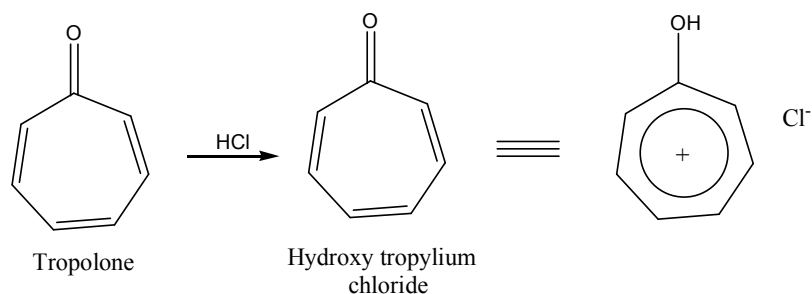
มีพันธะคู่ 3 พันธะ และ  $6\pi$  อิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่รอบวงเบนซีน จึงมีสมบัติแโรมาติก

ไซโคลเพนเตไดอีนิล แอนไอออน (Cyclopentadienyl anion) เป็นระบบไซคลิกของ  $6\pi$  อิเล็กตรอน จัดเป็นแโรมาติกเช่นกัน



สารพวกเกลือของโทรพิเลียม (Tropylium salts) โดยไอออนบวกโทรพิเลียมมีระบบการไหลของอิเล็กตรอนแบบเป็นวงอย่างสมบูรณ์ของ  $6\pi$  อิเล็กตรอน ( $4n+2$ ,  $n=1$ ) เคลื่อนที่รอบโครงสร้างแบนราบ จึงมีสมบัติแโรมาติก ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้ เช่น Tropylium bromide, Hydroxy tropylium chloride (มาจาก Tropone) และ 1,2-Dihydroxy tropylium chloride

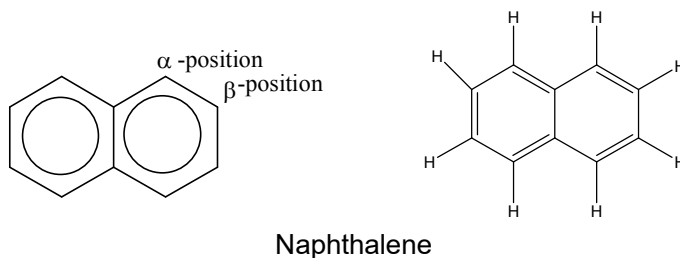




### 9.1.2 สารประกอบแอโรมาติกหลายวง

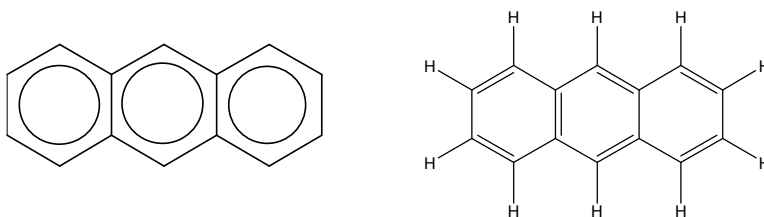
สารประกอบอะโรมาติกที่มีหลายวง (Polycyclic aromatic compound) เกิดจากวงเบนซีนสองวงหรือมากกว่าเชื่อมต่อกัน โดยใช้คาร์บอนสองอะตอมร่วมกัน (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 234-235) ที่สำคัญมีดังนี้

1) แนพทาลีน (Naphthalene) เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีวงแหวนสองวงในแนพทาลีนเชื่อมต่อกัน วงอะโรมาติกในแนพทาลีนมีทั้งหมด 10 ไพ-อิเล็กตรอน ถ้าสองวงนี้แยกกัน แต่ละวงมี 6 ไพ-อิเล็กตรอน และเมื่อรวมกันแล้วน่าจะเป็น 12 ไพ-อิเล็กตรอน แต่ในแนพทาลีนมีเพียง 10 ไพ-อิเล็กตรอนเท่านั้น ทำให้แนพทาลีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าในเบนซีน ส่งผลให้แนพทาลีนมีพลังงานเรโซแนนซ์น้อยกว่าเบนซีนประมาณ 2 เท่า คือมีค่านี้ 60 kcal/mol (หรือ 30 kcal/mol ต่อวง) เปรียบเทียบกับพลังงานเรโซแนนซ์ของเบนซีนมีค่าถึง 36 kcal/mol



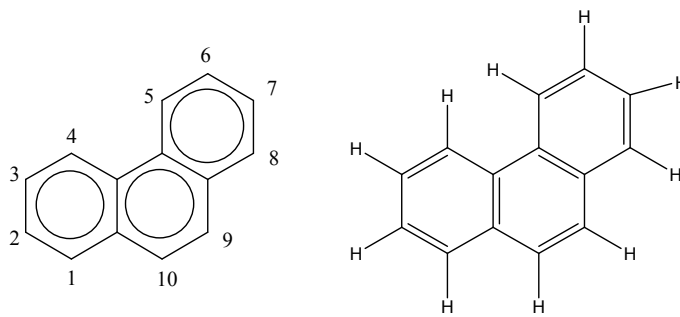
จะมีตำแหน่งที่ถูกแทนที่ด้วยหมู่อะตอมหนึ่งหมู่ได้เพียง 2 ตำแหน่งเท่านั้น คือที่ตำแหน่งแอลฟา ( $\alpha$ -position) และเบตา ( $\beta$ -position)

2) แอนทราซีน (Anthracene) มีวงอะโรมาติกสามวงเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง โดยทั่วไปสารประกอบอะโรมาติกที่มีวงเพิ่มขึ้นจะมีพลังงานเรโซแนนซ์ต่อวงลดลงและมีความไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น เช่น ไตรไวคคลิกแอนทราซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์ 84 kcal/mol หรือ 28 kcal/mol ต่อวงอะโรมาติก 1 วง เป็นต้น



Anthracene

3) ฟิแนนทริน (Phenanthrene) มีวงอะโรมาติก 3 วงเช่นเดียวกับแอนทราซีนแต่การเชื่อมต่อของวงทั้งสามแตกต่างกัน ทำให้ฟิแนนทรินมีพลังงานเรโซแนนซ์มากกว่าแอนทราซีนเล็กน้อย คือมีค่า 91 kcal/mol หรือ 30.3 kcal/mol ต่อวงอะโรมาติก 1 วง สารนี้มี 14 ไพ-อิเล็กตรอน อยู่ในวงอะโรมาติกสามวง ถ้าแยกเป็นวงเบนซีนสามวงจะมีถึง 18 ไพ-อิเล็กตรอน ( $6 \times 3 = 18$ ) ทำให้โมเลกุลแอนทราซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าเบนซีนเป็นเหตุให้สารสองชนิดนี้มีพลังงานเรโซแนนซ์ต่ำกว่าเบนซีน

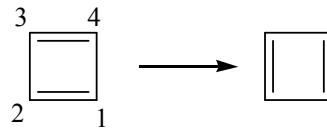


phenanthrene

### 9.1.3 แอนติแอโรมาติก (Anti aromaticity)

แอนติแอโรมาติกเสนอโดยโรนัลด์ เบรสโลว์ (Ronald Breslow, 1967) เพื่ออธิบายความไม่เสถียรของคอนจูเกตประเภทโมโนไซคลิกโพลีอีนเปรียบเทียบกับโพลีอีนไซเปิด โดยกล่าวว่า โมเลกุลแบนราบ ไซคลิก คอนจูเกตโพลีอีน ที่มีความเสถียรน้อยกว่าโครงสร้างของสารแบบไซเปิดไม่อ้อมตัวที่สอดคล้องกัน เรียกว่า แอนติแอโรมาติก สารกลุ่มนี้จะมีไพ-อิเล็กตรอน

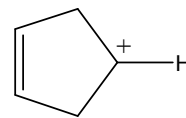
เป็น  $4n$  เช่น 1,3-Cyclobutadiene ( $n=1$ ) เป็นโมโนไซคลิกคอนจูเกตไดอีนและสามารถเกิดเรโซแนนซ์ไฮบริดดังนี้



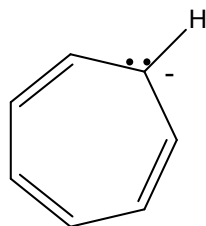
เนื่องจาก Cyclobutadiene สามารถเกิดเรโซแนนซ์ได้ จึงทำให้มีความเสถียรมากกว่าไดอีนไซตรงที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน ตัวอย่างของแอนติแอโรมาติกอื่นอีก เช่น Cyclopropenium anion, Cyclopentadienyl cation, Cycloheptatrienyl anion และ Cyclo octatetraene



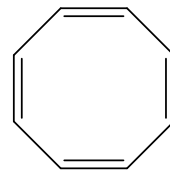
Cyclopropenium anion  
( $4\pi$  electrons)



Cyclopentadienyl cation  
( $4\pi$  electrons)



Cycloheptatrienyl anion  
( $8\pi$  electrons)



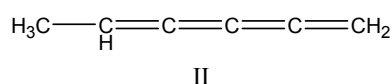
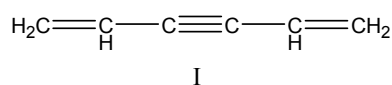
Cyclo octatetraene  
( $8\pi$  electrons)

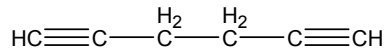
## 9.2 โครงสร้างของเบนซีน (Structure of benzene)

ลักษณะทางโครงสร้างที่สำคัญของเบนซีนมีดังนี้

9.2.1 สูตรโมเลกุลของเบนซีนเป็น  $C_6H_6$  มีไฮโดรเจน 8 อะตอม ซึ่งน้อยกว่าไฮโดรคาร์บอนไซเปิดชนิดอิมตัวที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่ากัน ( $C_6H_{14}$ ) ทั้งนี้เนื่องจากเบนซีนมีความไม่อิ่มตัวสูง

9.2.2 โครงสร้างแบบไซตรงของเบนซีนเกิดขึ้นไม่ได้ เนื่องจากความไม่อิ่มตัวและไม่สามารถอธิบายสมบัติต่างๆ ของเบนซีนได้ โครงสร้างแบบไซเปิดที่อาจเป็นไปได้มีดังนี้

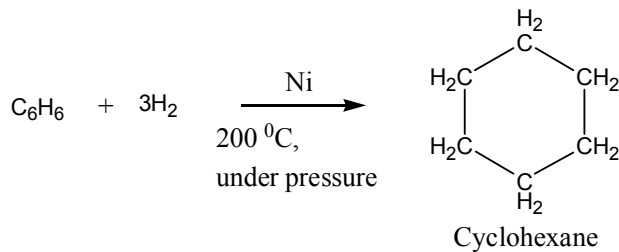




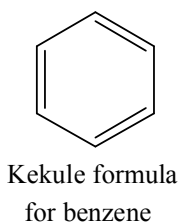
ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดขึ้นไม่ได้สำหรับโครงสร้างเหล่านี้ เพราะโครงสร้างเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาการเติมมากที่สุด

9.2.3 มีพันธะคู่ 3 พันธะอยู่ในโมเลกุล โดยโมเลกุลของเบนซีนสามารถเติมไฮโดรเจนได้ 3 โมเลกุลที่ 200 °C และ 3 โมเลกุลของคลอรีน แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลจะต้องมีพันธะคู่ 3 พันธะ นอกจากนี้เบนซีนยังสามารถเติมโอโซนได้ 3 โมเลกุล เกิดไตรโอไซด์ (Triozonide) และเมื่อไฮโดรลิซิสต่อไปจะได้ไกลออกซาล (Glyoxal) 3 โมเลกุล ซึ่งการเกิดไกลออกซาลแสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงใหม่ของพันธะคู่ทั้ง 3 พันธะ

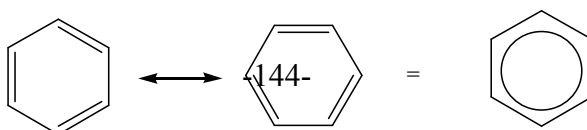
9.2.4 โครงสร้างแบบไซคลิกของเบนซีน โมเลกุลของเบนซีนสามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ในสภาวะที่มี Ni ที่ 200 °C ได้ผลผลิตเป็นไซโคลเฮกเซน



9.2.5 โครงสร้างแบบเคอูลของเบนซีน จากข้อเท็จจริงข้างต้นจะเห็นว่า เบนซีนมีโครงสร้างเป็นไซคลิก แบนราบ และเป็นหกเหลี่ยมมีพันธะคู่ 3 พันธะซึ่งเสนอโดยเคอูลในปี ค.ศ. 1865



โครงสร้างที่เหมาะสมของเบนซีนจะเป็นแบบวงแหวนหกเหลี่ยม มีคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อกันเป็นวง มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวสามารถเขียนได้เป็น 2 แบบ แต่ละแบบมีการจัดเรียงอะตอมเหมือนกัน แต่ต่างกันตรงตำแหน่งพันธะคู่ ซึ่งแสดงว่าไฟ-อิเล็กตรอนไม่ได้อยู่ระหว่างคาร์บอนคู่ใดคู่หนึ่งเท่านั้น แต่จะเคลื่อนที่รอบวงในลักษณะที่เท่าเทียมกัน ดังนั้นการเขียนโครงสร้างของเบนซีนอาจเขียนเป็นรูปหกเหลี่ยมมีวงกลมอยู่ตรงกลางก็ได้ เช่น



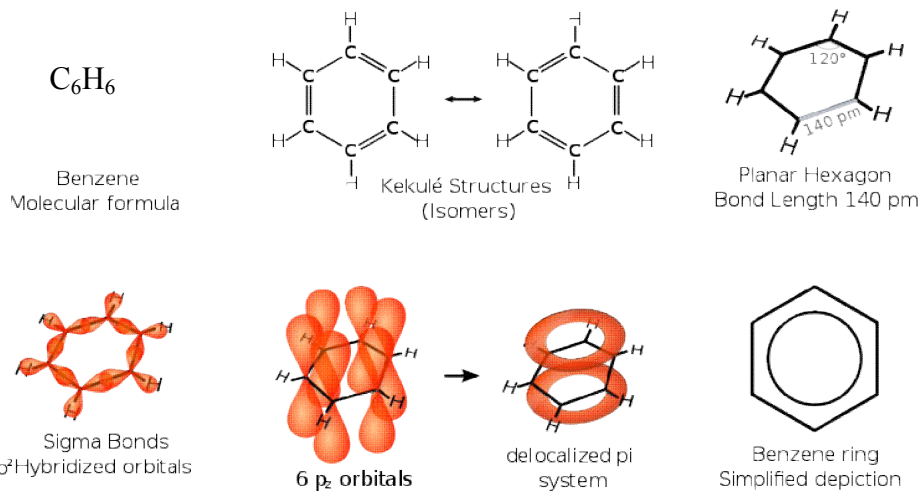
Resonance form

Hybrid resonance

เนื่องจากโครงสร้างของเบนซีนตามแบบของเคคูเลแตกต่างกันเฉพาะโครงสร้างอิเล็กตรอนในโมเลกุล โครงสร้างแต่ละโครงสร้างจึงไม่เป็นโครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีน และไม่สามารถนำไปใช้ในการอธิบายสมบัติของเบนซีนได้ อย่างไรก็ตาม แต่ละโครงสร้างจะเสริมให้เบนซีนมีสมบัติครบถ้วน จึงเรียกแต่ละโครงสร้างว่าเป็นแบบเรโซแนนซ์ (Resonance form) แต่โครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนมีเพียงโครงสร้างเดียวซึ่งเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการรวมกันของแต่ละโครงสร้าง (Contributing structure) จึงเรียกว่าไฮบริดเรโซแนนซ์ (Hybrid resonance)

ตามทฤษฎีเรโซแนนซ์ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะกระจายครอบคลุมบริเวณให้มากที่สุดเท่าที่จะมากได้ภายในโมเลกุล การกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนออกไปในพื้นที่ที่กว้างมากกว่าที่จะจำกัดอยู่ในบริเวณแคบๆ นั้น จะทำให้โมเลกุลมีความเสถียรมากขึ้น เนื่องจากไฟ-อิเล็กตรอนไม่ประจำที่ในระบบคอนจูเกต อิเล็กตรอนจึงสามารถกระจายออกไปนอกโมเลกุลโดยลดความหนาแน่นที่จุดหนึ่ง การกระจายในลักษณะนี้จะทำให้โมเลกุลนั้นมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น (Resonance stabilization)

โครงสร้างของเบนซีนอาจเขียนแสดงออร์บิทัล p ของคาร์บอนทั้ง 6 อะตอมที่ไม่ได้ใช้ในการเกิดไฮบริด (Unhybridized) เข้าซ้อนทับกันเป็นพันธะไพมีลักษณะเป็นวงซ้อนอยู่ข้างบนและข้างล่างระนาบของโมเลกุลได้ ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C bond) ทุกพันธะเท่ากันหมดคือ 1.39 Å ซึ่งเป็นความยาวที่อยู่ระหว่างความยาวพันธะเดี่ยว (1.54 Å) และพันธะคู่ (1.34 Å) ของคาร์บอนกับคาร์บอน และมีมุมพันธะทุกมุมเท่ากันคือ 120 °C





ภาพที่ 9.1 เบนซีนมีโครงสร้างเป็นวงแบนราบ คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ไฮบริดออร์บิทัล  $sp^2$  เกิดพันธะซิกมากับคาร์บอนข้างเคียง 2 พันธะและกับไฮโดรเจน 1 พันธะ และใช้ออร์บิทัล  $p$  ที่ไม่เกิดไฮบริดเข้าซ้อนทับกันเกิดพันธะไพ

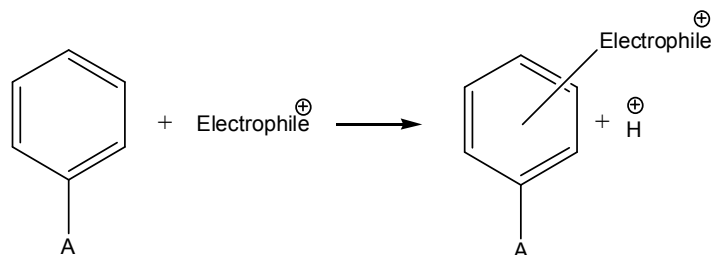
(ที่มา: เบนซีน, 2553) <http://www.google.co.th>, 27 พฤษภาคม 2553)

เมื่อไฟ-อิเล็กตรอนทั้ง 6 ของเบนซีนสามารถเคลื่อนที่ได้รอบวง เบนซีนจึงเป็นแหล่งของอิเล็กตรอน (Source of electrons หรือ Nucleophile) ดังนั้นจึงมีความว่องไวต่ออิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile) เบนซีนจึงเกิดปฏิกิริยาการแทนที่อิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic substitution reaction)

### 9.3 อิทธิพลของหมู่แทนที่ในปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์

ในวงเบนซีน ไฮโดรเจนทั้ง 6 อะตอมมีความสมมูลกัน ดังนั้นการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์มีความเป็นอิสระที่จะเข้าแทนที่ที่ตำแหน่งใดก็ได้ในครั้งแรกและเกิดผลผลิตเป็น Monosubstitution แต่อิเล็กโตรไฟล์ที่จะเข้ามาแทนที่ตัวต่อไปจะอยู่ภายใต้อิทธิพลของหมู่แทนที่ที่มีอยู่ก่อนแล้ว ซึ่งเรียกว่า อิทธิพลของหมู่แทนที่ที่มีอยู่แล้วในวงแอโรมาติก (Directive influence of the group) โดยอิทธิพลของหมู่แทนที่แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม (Sharma, A.K., 2006: 43.5, เกสร พะลัง และสุนันท์ ชัยนะกุล, 2552:230)

สมมุติหมู่ที่แทนที่อยู่แล้วคือ A (Activating group) ดังสมการ



โดย A จะทำให้เกิดการแทนที่ได้ 2 แบบ คือ

9.3.1 Ortho และ Para directing groups คือถ้า A เป็น  $-NH_2$ ,  $-O^-$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-SH$ ,  $-SR$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2R$ ,  $-CHR_2$ ,  $-CR_3$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CH_2Cl$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CH_2CN$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH=CHCOOH$ ,  $-N=N-$  จะทำให้อิเล็กโตรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง  $o$ - และ  $p$ - กับ A

9.3.2 Meta directing group ถ้า A เป็น  $-NR_3^+$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2Cl$ ,  $-CHO$ ,  $-COOH$ ,

-COCl, -COOR, -COR, -CO.COOH, -CCl<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> เป็นต้น จะทำให้ให้อิเล็กโทรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง *m*- กับ A

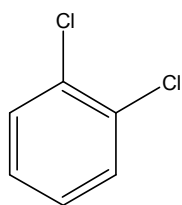
## 9.4 สมบัติทางกายภาพของเบนซีนและอนุพันธ์

เบนซีนไม่มีสี เดือดที่ 80 °C มีจุดเยือกแข็งที่ 5.5 °C ติดไฟได้ง่าย มีเขม่า ไม่ละลายในน้ำเนื่องจากไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน ลอยน้ำได้ ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อีเทอร์ แอลกอฮอล์ เป็นต้น และเบนซีนเป็นตัวทำละลายที่ดีของน้ำมัน ไขมัน และยาง เป็นต้น

1. จุดเดือด จุดเดือดของ Monohalogen derivatives ของเบนซีนซึ่งทุกตัวเป็นของเหลว มีอันดับของจุดเดือดดังนี้

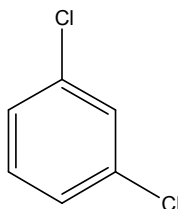
Iodo > Bromo > Chloro

ส่วนจุดเดือดของ Isomeric dihalobenzenes นั้นเกือบจะมีจุดเดือดเท่ากัน แต่อย่างไรก็ตาม ในส่วนของจุดหลอมเหลวนั้นจะแตกต่างกันมากทีเดียว ซึ่งจุดหลอมเหลวของ para isomer มีค่าอยู่ระหว่าง 70-100 K ซึ่งสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ ortho และ meta isomers การที่ para isomer มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าเนื่องจากการมีโครงสร้างที่สมมาตร จึงนำไปสู่การจัดเรียงตัวอย่างใกล้ชิดของโมเลกุลในโครงร่างผลึก ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างดมเลกุลมีค่ามาก



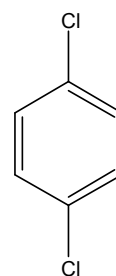
b.p. 453 K

m.p. 256 K



446 K

249 K



448 K

325 K

2. ความสามารถในการละลาย (Solubility) แฮโลเอรีนไม่ละลายในน้ำ กรด หรือเบส แต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ การที่แฮโลเอรีนไม่ละลายในน้ำเป็นเพราะว่ามันไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ

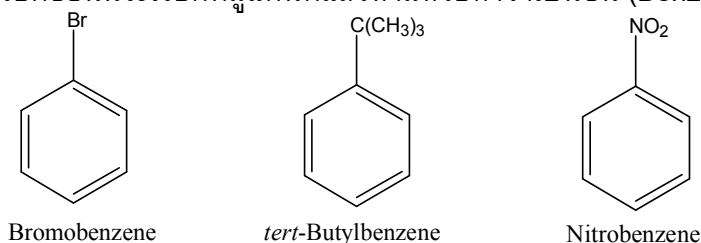
3. ความหนาแน่น (Density) โมเลกุลของแฮโลเอรีนหนักกว่าโมเลกุลของน้ำ และอันดับของความหนาแน่นเป็นดังนี้

Iodo > Bromo > Chloro

เบนซีนและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนต่างๆ มีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน และมีค่าความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ แต่ความหนาแน่นของแอลกอฮอล์เบนซีนจะสูงกว่าน้ำ อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์โดยทั่วไปจะไม่ละลายน้ำ แต่อุณหภูมิบางชนิดที่หมู่ทำหน้าที่ (Functional group) มีขั้วมาก เช่น ฟีนอล กรดเบนโซอิก ฯลฯ สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย

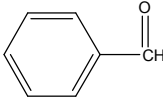
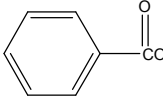
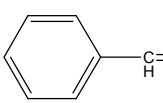
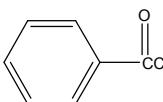
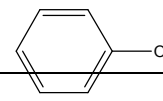
## 9.6 การเรียกชื่ออนุพันธ์ของเบนซีน

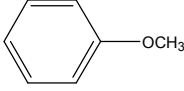
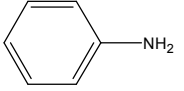
สารประกอบที่มีวงเบนซีนเป็นสารอะโรมาติก และอนุพันธ์ของเบนซีนเป็นสารกลุ่มใหญ่ที่สุด การเรียกชื่อนั้นจะเรียกหมู่แทนที่แล้วตามด้วยคำว่าเบนซีน (Benzene) เช่น



**9.6.1 การเรียกชื่อสามัญ (Common name)** เมื่ออนุพันธ์ของเบนซีนที่เกิดจากไฮโดรเจนของเบนซีนถูกแทนที่ 1 อะตอมนั้นมีมากมาย หลายชนิดและใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรม การเรียกชื่อนั้นมีทั้งชื่อสามัญ และชื่อตามระบบ IUPAC ตารางที่ 9.1 คือ อนุพันธ์ของเบนซีนที่สำคัญบางชนิด การเรียกชื่อสามัญนั้นให้เรียกอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่มาแทนที่ก่อนแล้วลงท้ายด้วยเบนซีน

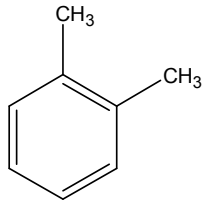
ตารางที่ 9.1 อนุพันธ์ของเบนซีนที่สำคัญบางชนิด

โครงสร้าง	ชื่อ IUPAC	ชื่อสามัญ
	Benzenecarbaldehyde	Benzaldehyde
	Benzenecarboxylic acid	Benzoic acid
	Vinylbenzene	Styrene
	Methyl phenyl ketone	Acetophenone
	Benzenol	Phenol

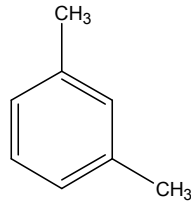
	Methoxybenzene	Anisole
	Benzenamine	Aniline

(ที่มา: Carley, Francis A., 2003: 432)

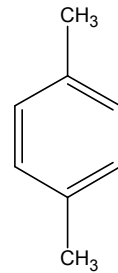
อนุพันธ์โดมเทิลของเบนซีนที่เรียกว่า ไซลีน (Xylene) มี 3 ไอโซเมอร์ คือ ortho (*o*)-, meta (*m*)- และ para (*p*)- เมื่อตำแหน่งที่ไฮโดรเจนถูกแทนที่เป็น 1 กับ 2, 1 กับ 3 และ 1 กับ 4 ตามลำดับ ซึ่งจะใช้กับอนุพันธ์อื่นๆ ของเบนซีนด้วย



*o*-Xylene  
(1,2-Dimethylbenzene)

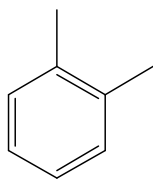


*o*-Xylene  
(1,3-Dimethylbenzene)

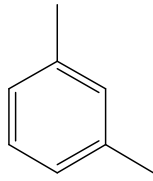


*o*-Xylene  
(1,4-Dimethylbenzene)

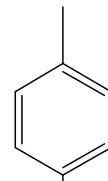
รูปแบบทั่วไป



ortho (1,2)

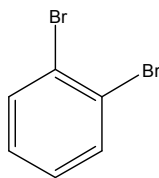


meta (1,3)

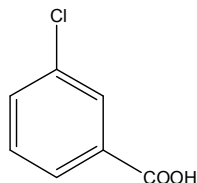


para (1,4)

ตัวอย่างเพิ่มเติม



*o*-dibromobenzene

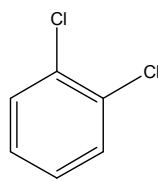


*m*-chlorobenzoic acid

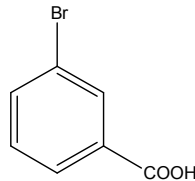


*p*-nitrophenol

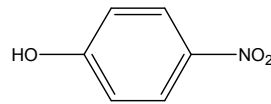
**9.6.2 การเรียกชื่อ IUPAC** การเรียกชื่ออนุพันธ์ของเบนซีนตามระบบ IUPAC นั้นจะใช้ตัวเลขบอกตำแหน่งของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมต่างๆ ที่มาแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของเบนซีนด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุด โดยอ่านหมู่ที่มาแทนที่ก่อนแล้วลงท้ายด้วยเบนซีนหรืออนุพันธ์ของเบนซีนแล้วแต่กรณี (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 236-237) เช่น



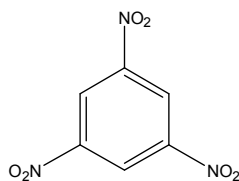
1,2-dichlorobenzene



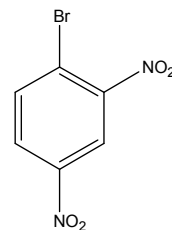
3-bromobenzoic acid



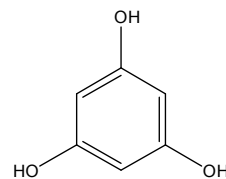
4-nitro phenol



1,3,5-trinitrobenzene

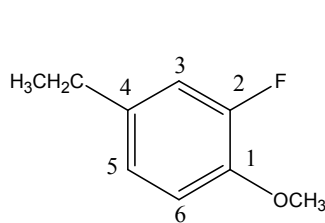


2,4-dinitrophenol

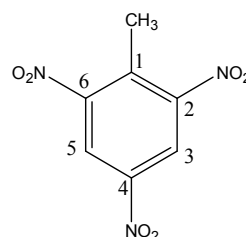


3,5-dihydroxybenzoic acid

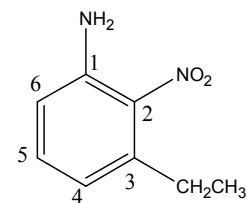
สำหรับการระบุด้วย *o*-, *m*- และ *p*- จะใช้ไม่ได้ เมื่อมีหมู่แทนที่ตั้งแต่ 3 หมู่ ขึ้นไปในวงเบนซีน แต่จะระบุด้วยตัวเลขบอกตำแหน่งแทน เช่น



4-Ethyl-2-fluoroanisole

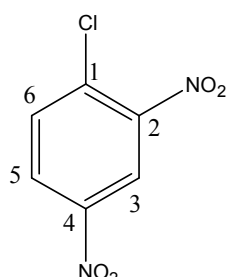


2,4,6-Trinitrotoluene

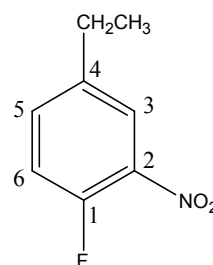


3-Ethyl-2-methylaniline

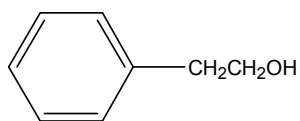
จากตัวอย่างของอนุพันธ์เบนซีนทั้ง 3 ชนิด โดยกำหนดตำแหน่งเริ่มต้นของคาร์บอน เช่น Anisole เนื่องจากให้หมู่ Methoxy อยู่ที่ C-1 ส่วนโทลูอินจะมีหมู่เมทิลอยู่ที่ C-1 และแอนิลีนมีหมู่แอมิโนอยู่ที่ C-1 เป็นต้น เมื่อไม่มีชื่อพื้นฐานของอนุพันธ์เบนซีน ให้ระบุหมู่แทนที่ที่มีความแตกต่างเป็นตำแหน่งต่ำที่สุดและเรียกชื่อเรียงตามลำดับอักษร เช่น



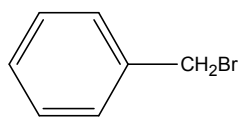
-150-



เมื่อวงเบนซีนเป็นหมู่แทนที่ จะมีชื่อเรียกดังนี้ Phenyl ใช้สำหรับ  $C_6H_5-$  และเมื่อแอรินเป็นหมู่แทนที่ จะเรียกว่าหมู่ aryl และหมู่ benzyl คือ  $C_6H_5CH_2-$  เช่น

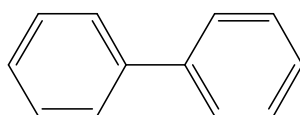


2-Phenylethanol

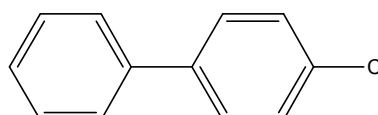


Benzyl bromide

สำหรับไบฟีนิล (Biphenyl) เป็นชื่อ IUPAC ของสารประกอบที่เกิดจากวงเบนซีน 2 วงต่อกันด้วยพันธะเดี่ยว



Biphenyl

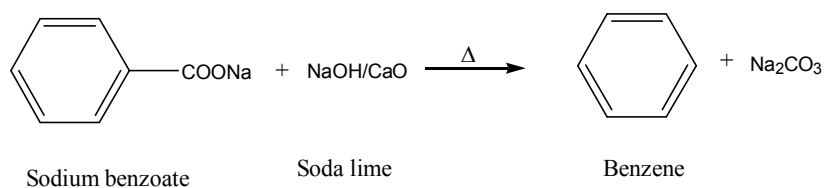


*p*-Chlorobiphenyl

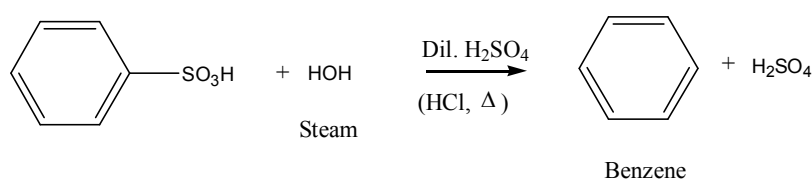
## 9.9 การเตรียมเบนซีน (Preparation of benzene)

การเตรียมเบนซีนมีหลายวิธีที่สำคัญมีดังนี้

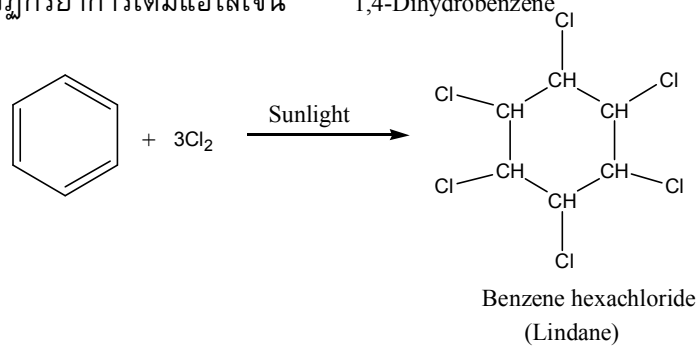
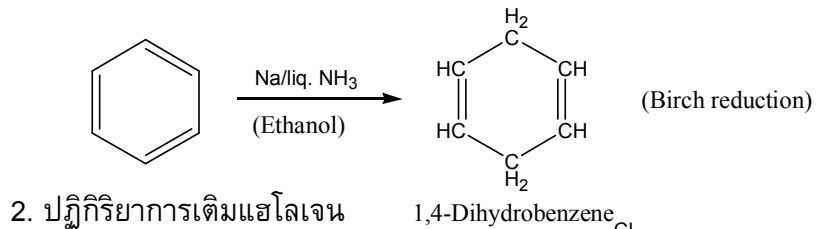
9.9.1 การเตรียมในห้องปฏิบัติการ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมเบนโซเอตกับโซดาไลม์ ดังสมการ



9.9.2 จากปฏิกิริยาดีซัลโฟเนชันของกรดเบนซีนซัลโฟนิก ดังสมการ

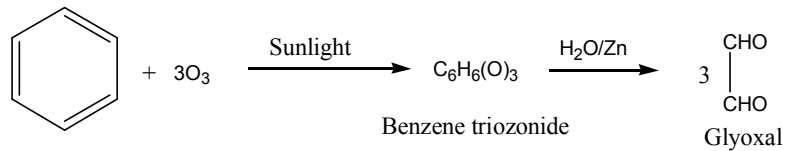






ลินเดน (Lindane) เป็นยาฆ่าแมลงที่มีพิษสูงมาก เพราะโมเลกุลมีขนาดเล็ก

### 3. ปฏิกริยาการเติมโอโซน

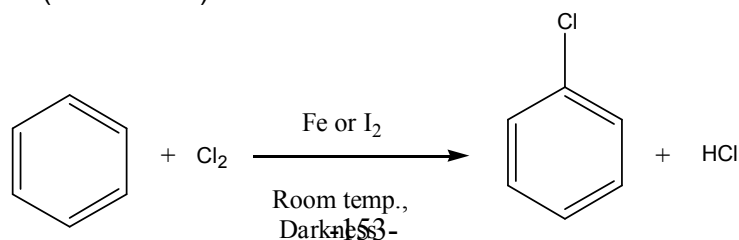


## 9.10.2 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์

ปฏิกริยาการแทนที่สารประกอบแอโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic aromatic substitution) เป็นปฏิกริยาการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนในวงแหวนแอโรมาติกด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่ขาดอิเล็กตรอนหรือมีความต้องการอิเล็กตรอน เรียกสารเหล่านี้ว่า อิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile, E<sup>+</sup>) ปฏิกริยานี้เป็นสมบัติที่แท้จริงของวงเบนซีน (อุดม กักผล โสผล เริงสำราญ และ อมร เพชรสม, 2551 : 243) ซึ่งแบ่งย่อยได้ดังนี้

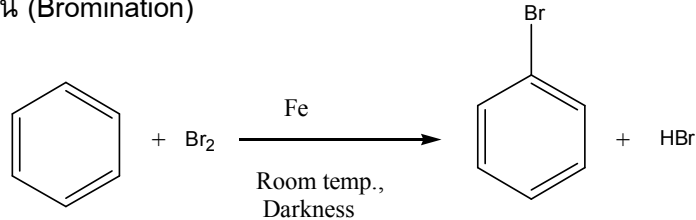
### 1) ปฏิกริยาแฮโลจีเนชัน (Halogenation)

คลอรีเนชัน (Chlorination)



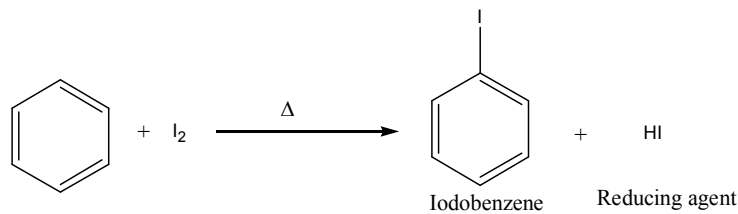


โบรมิเนชัน (Bromination)



อิเล็กโทรไฟล์ที่เข้าทำปฏิกิริยา คือ  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$

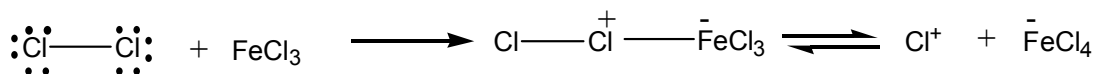
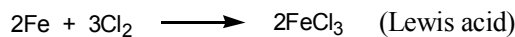
ไอโอดิเนชัน (Iodination) ปฏิกิริยานี้ผันกลับได้ โดย HI เป็น Reducing agent ที่ดี ซึ่งสามารถรีดิวซ์ไอโอดobenซีนกลับคืนไปเป็นเบนซีนได้



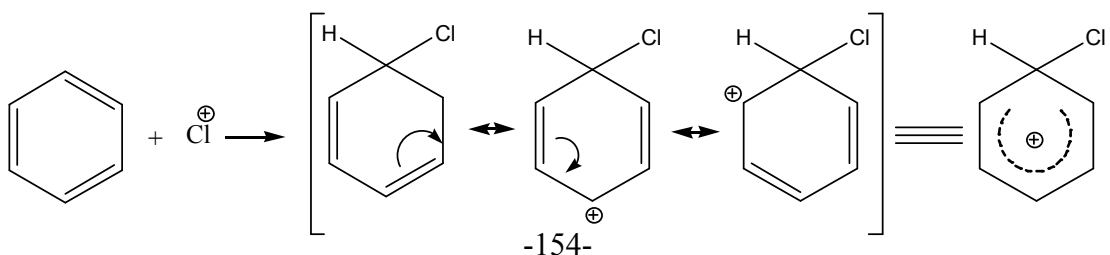
ไอโอดิเนชันสามารถเกิดขึ้นในสภาวะที่มีตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) เช่น กรดไอโอดิก ( $\text{HIO}_3$ ) กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) หรือ  $\text{HgO}$  ซึ่งจะเปลี่ยน HI ไปเป็น  $\text{I}_2$  ส่วนปฏิกิริยาฟลูออริเนชัน (Fluorination) จะไม่สามารถทำให้เกิดขึ้นได้โดยตรงเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรุนแรง

กลไกของปฏิกิริยา (Mechanism) จะผ่านขั้นตอน 3 ขั้นตอนคือ

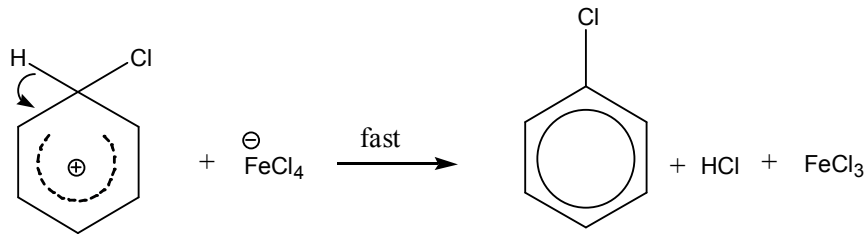
ขั้นที่ 1 การเกิดอิเล็กโทรไฟล์ (Generation of electrophile) โดย Fe,  $\text{FeCl}_3$  หรือ  $\text{AlCl}_3$  จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}_2$  จะเกิดอิเล็กโทรไฟล์  $\text{Cl}^+$  (Chloronium ion)



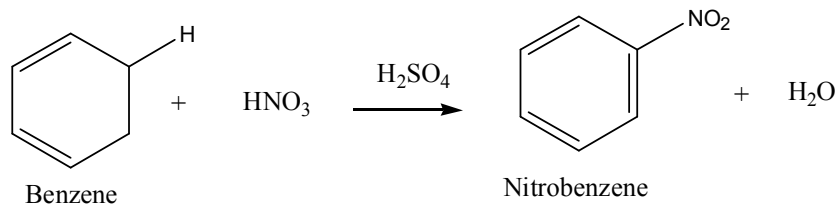
ขั้นที่ 2 การเกิด  $\sigma$ -complex โดย  $\text{Cl}^+$  ที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 1 เข้ารวมกับ  $\pi$ -electron ของเบนซีนก่อนที่จะเกิดเป็น  $\pi$ -complex แล้วจะเปลี่ยนไปเป็น  $\sigma$ -complex (Wheland intermediate) และ  $\sigma$ -complex ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของคาร์โบเนียมไอออนและมีความเสถียรเนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์



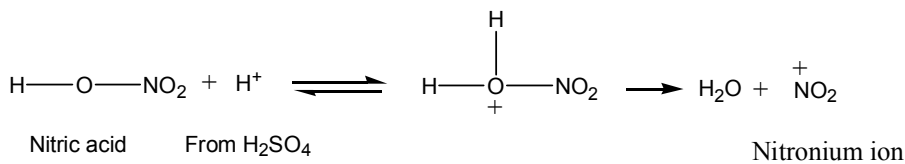
ขั้นที่ 3 การดึงโปรตอนจาก  $\sigma$ -complex โดยเบส  $\text{FeCl}_4^-$  จะดึงโปรตอนจาก  $\sigma$ -complex เกิดผลผลิตเป็นคลอโรเบนซีน ซึ่งความเสถียรของแโรมาติกเกิดจากการดึงโปรตอนจาก  $\sigma$ -complex ดังสมการ



2) ปฏิกริยาไนเตรชัน (Nitration) เบนซีนสามารถทำปฏิกริยากับกรดไนตริกเข้มข้นและร้อนได้ในโตรเบนซีน ปฏิกริยาจะเกิดได้อย่างรวดเร็วและเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ ถ้าใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ดังสมการ

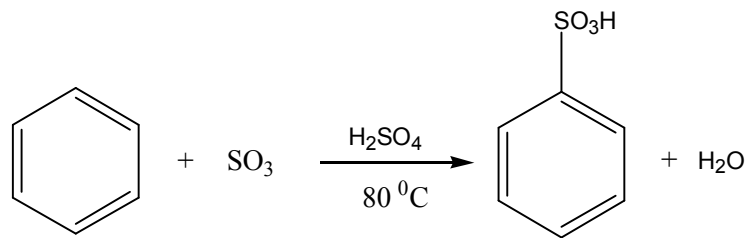


อิเล็กโทรไฟด์ที่เข้าทำปฏิกริยากับวงเบนซีนคือ  $^+\text{NO}_2$  ไอออน ส่วนหน้าของ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ในปฏิกริยานี้คือช่วยทำให้เกิด  $^+\text{NO}_2$  ไอออนจาก  $\text{HNO}_3$



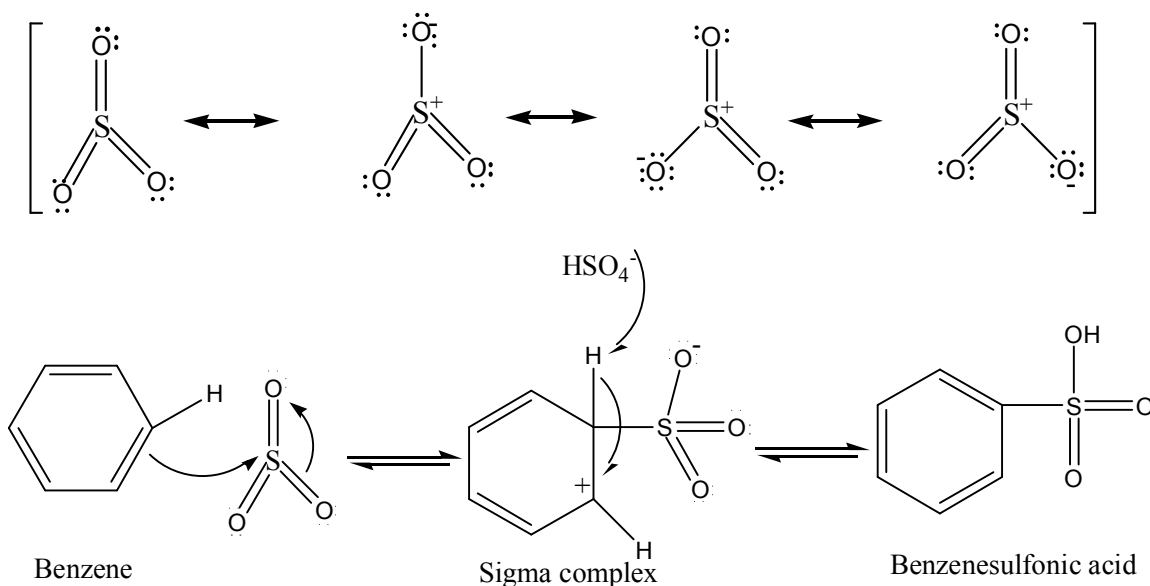
$^+\text{NO}_2$  ไอออนมีรูปร่างแบบเส้นตรงและมีไฮบริดไดเซชันของ N ใน  $^+\text{NO}_2$  ไอออนเป็น sp

3) ปฏิกริยาซัลโฟเนชัน (Sulphonation) เป็นปฏิกริยาการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของเบนซีนด้วยซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ในกรดซัลฟิวริก (Fuming sulfuric acid: สารละลายที่มี  $\text{SO}_3$  7% ในกรดซัลฟิวริก) ได้ผลผลิตเป็นกรดเบนซีนซัลโฟนิก ดังสมการ



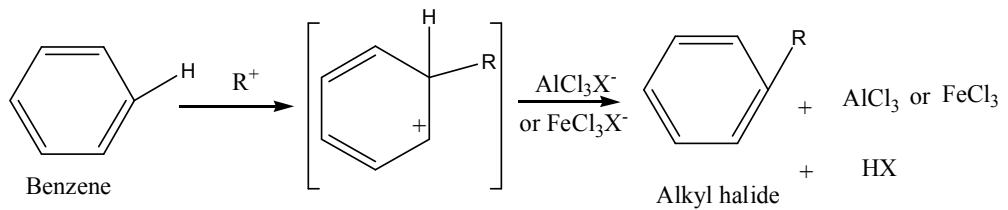
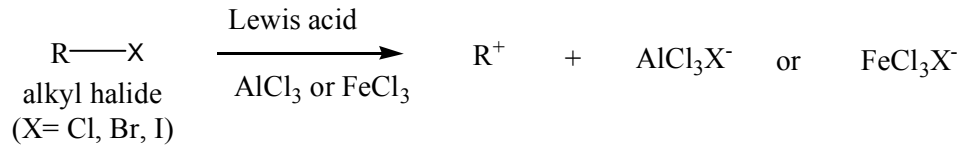
Benzene sulphonic acid

ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO<sub>3</sub>) ไม่มีประจุแต่ SO<sub>3</sub> เป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่ดีเพราะมีพันธะซัลโฟนิล (S=O) ถึง 3 พันธะ ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนอะตอมกำมะถันมีน้อย จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยตรงกับเบนซีน เกิดเป็นซิกมาคอมเพล็กซ์ หลังจากเสียโปรตอนที่อะตอมคาร์บอนเตตระฮีดรัล (sp<sup>3</sup>) และถูกเติมโปรตอนที่อะตอมออกซิเจนจะได้กรดเบนซีนซัลโฟนิก (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552: 242) ดังสมการ

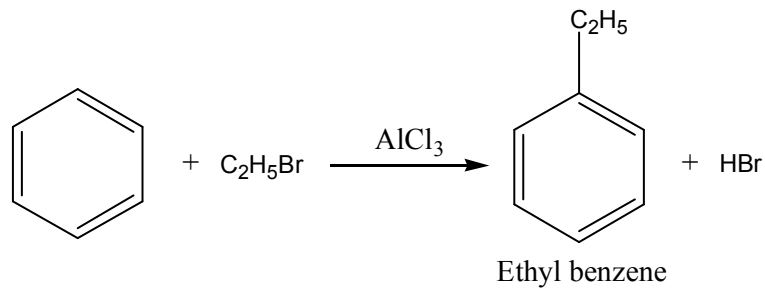


4) ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (Alkylation) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของเบนซีนด้วยหมู่แอลคิล (R-) ได้ผลผลิตเป็นแอลคิลเบนซีน ปฏิกิริยานี้ได้ศึกษาเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1878 โดยชาร์ลส์ ฟรีเดล (Charles Friedel) นักเคมีชาวฝรั่งเศส และเจมส์ คราฟท์ (James M Crafts) ชาวอเมริกัน พบว่า ถ้าใช้กรดลิวอิส (เช่น AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนกับแอลคิลแฮไลด์จะได้ผลผลิตเป็นแอลคิลเบนซีน จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ฟรีเดล-คราฟท์ แอลคิเลชัน (Friedel-Crafts alkylation) ซึ่งอิเล็กโตรไฟล์ในปฏิกิริยานี้คือ R<sup>+</sup> ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลแฮไลด์กับกรดลิวอิส (Lewis acid) โดยกรดลิวอิสไปเปลี่ยนแอลคิลแฮไลด์ไปเป็นคาร์โบเนียมไอออนและเป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่มีความว่องไวใน

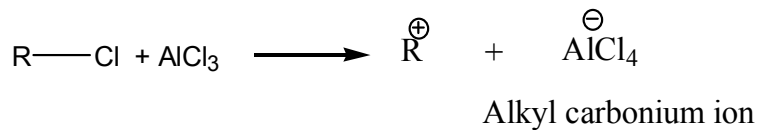
การเข้าทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยา Friedel-Crafts คายความร้อนออกมามากจึงต้องให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเข้าร่วมปฏิกิริยาแล้วจะกลับไปอยู่ในรูปคลอไรด์เช่นเดิม มีสมการทั่วไปดังนี้



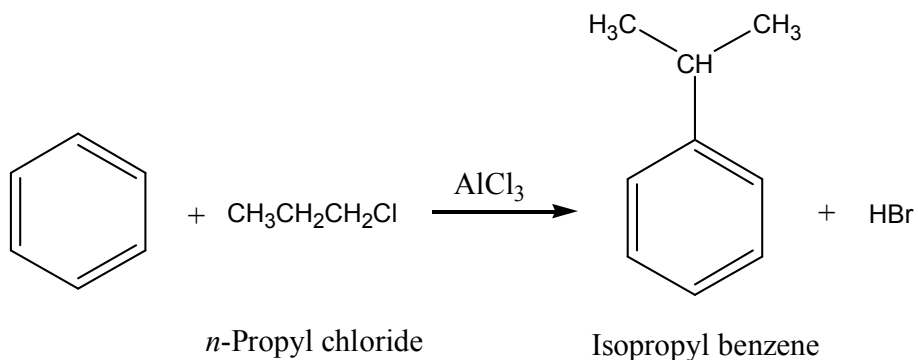
โดยอิเล็กโทรไฟด์ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับวงเบนซีนคือ แอลคิลคาร์โบเนียมไอออน (R<sup>+</sup>) ดังตัวอย่าง

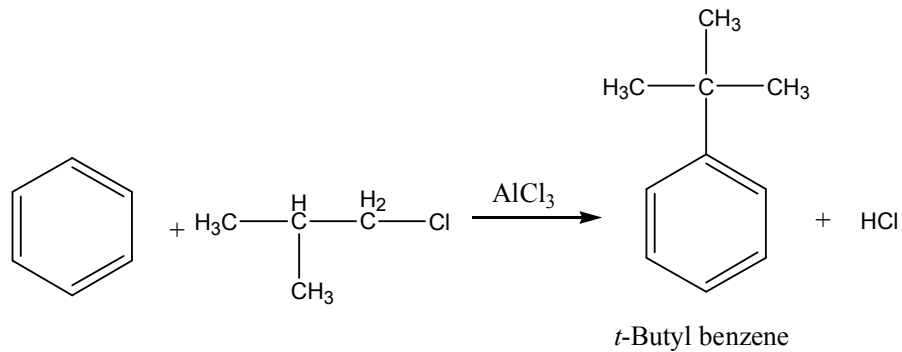


โดยหน้าที่ของ AlCl<sub>3</sub> คือช่วยผลิต R<sup>+</sup> จากแอลคิลแฮไลด์



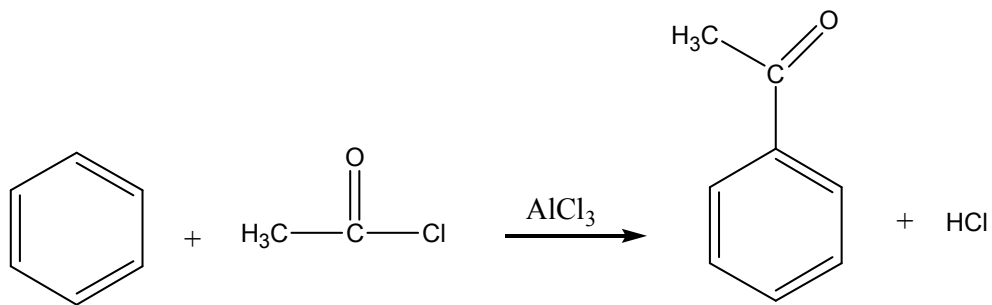
นอกจากนี้ยังมีตัวอย่างที่น่าสนใจ เช่น





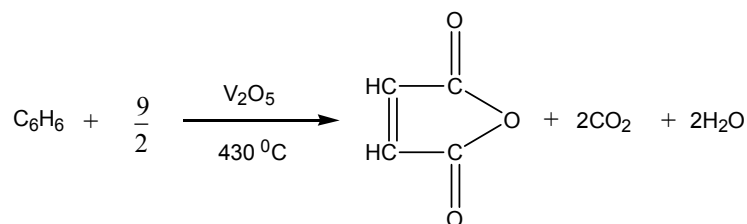
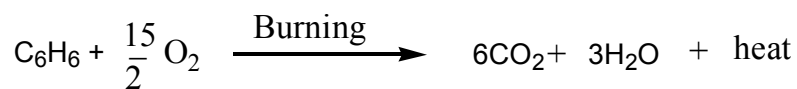
จะเห็นว่าแอลคิลคาร์โบเนียมไอออนตรงมีแนวโน้มในการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrange) สูงกว่าเอทิลคาร์โบเนียมไอออนในการเข้าทำปฏิกิริยากับเบนซีน

5) ปฏิกิริยาอะซิลเลชัน (Acylation) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของเบนซีนด้วยหมู่เอซิล (Acyl group: ประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิลและหมู่แอลคิล,  $R-C(=O)-$ ) ได้ผลผลิตเป็นเอซิลเบนซีน ดังสมการ



อิเล็กโทรไฟล์ของปฏิกิริยาอะซิลเลชันคือ  $RC^+O$  หรือ  $CH_3C^+O$  สำหรับสมการดังกล่าวนี้

6) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีน (Oxidation of benzene) เบนซีนสามารถเกิดปฏิกิริยานี้และที่สำคัญ เช่น ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion) และปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีตัวเร่ง (Catalytic oxidation)

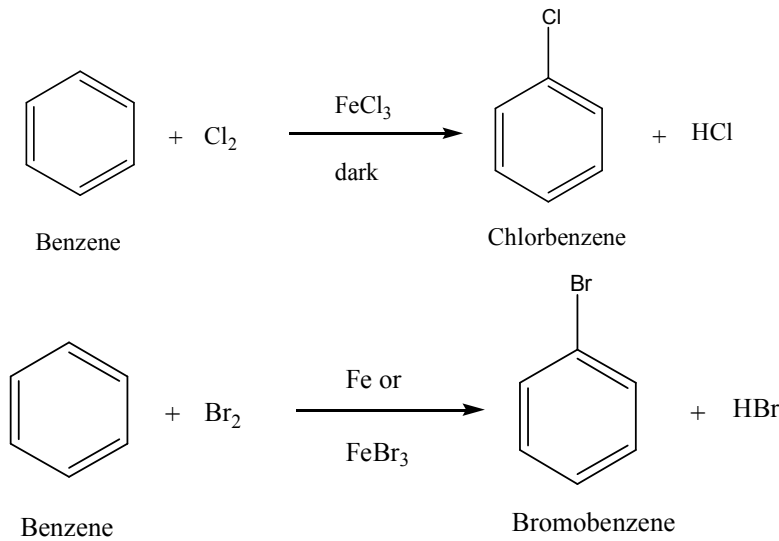


## 9.11 การเตรียมแฮโลเอรีน (Preparation of haloarenes)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการเตรียมแฮโลเอรีนมีดังต่อไปนี้

### 9.11.1 ปฏิกิริยาการเติมแฮโลเจนโดยตรง (Direct halogenations)

แฮโลเอรีนสามารถที่จะเตรียมได้โดยตรงจากการเติมแฮตลเจนให้กับเบนซีนในสภาวะที่เย็น มีความมืด และมีตัวพาแฮโลเจน หรือกรดลิวอิส (Lewis acids) เช่น  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  และอื่นๆ ดังสมการ

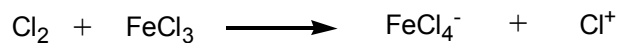


ส่วนแฮริลฟลูออไรด์ไม่สามารถเตรียมได้โดยวิธีนี้เนื่องจากฟลูออรีนมีความว่องไวสูงในการรวมกับอะตอมของไฮโดรเจน

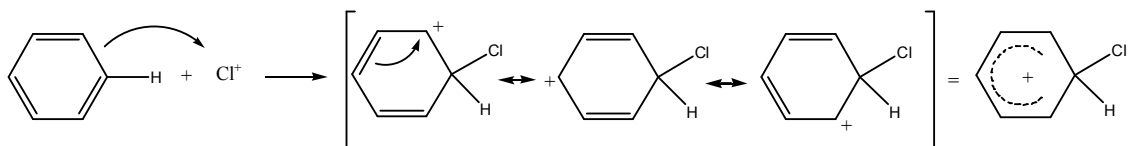
### กลไกของปฏิกิริยาแฮโลจิเนชัน (Mechanism of halogenations)

แฮโลจิเนชันของเบนซีนเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic substitution reaction) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นผ่านขั้นตอนดังนี้

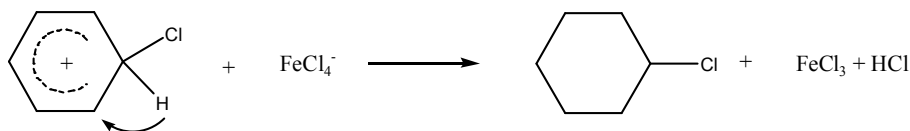
#### 1. การเกิดอิเล็กโตรไฟล์ (Generation of electrophile)



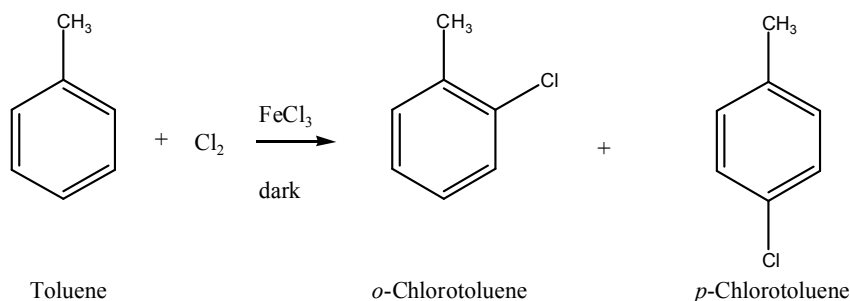
#### 2. การเข้าทำปฏิกิริยาของอิเล็กโตรไฟล์ (Attack of electrophile)



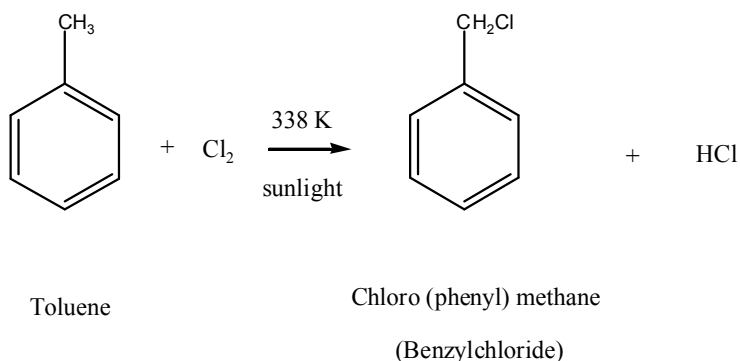
### 3. การเสียโปรตอน (Abstraction of proton)



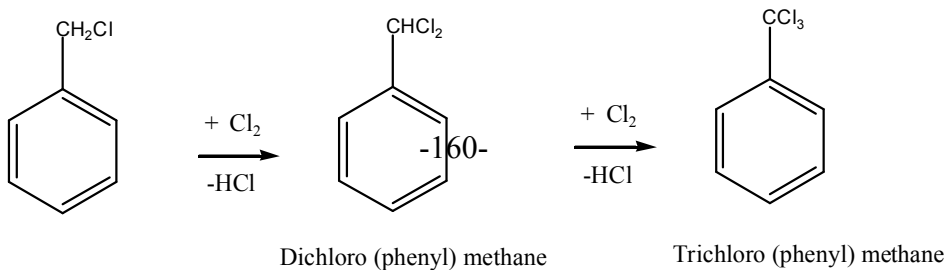
ถ้าใช้โทลูอีนแทนเบนซีน ปฏิกริยาการแทนที่จะเกิดที่ตำแหน่งออร์โธ (*ortho*-) หรือ (*para*-) เพราะว่าหมู่เมทิลเป็นหมู่เสริมความไวที่ตำแหน่งออร์โธ และพารา (*ortho* and *para* directing group) ดังสมการ



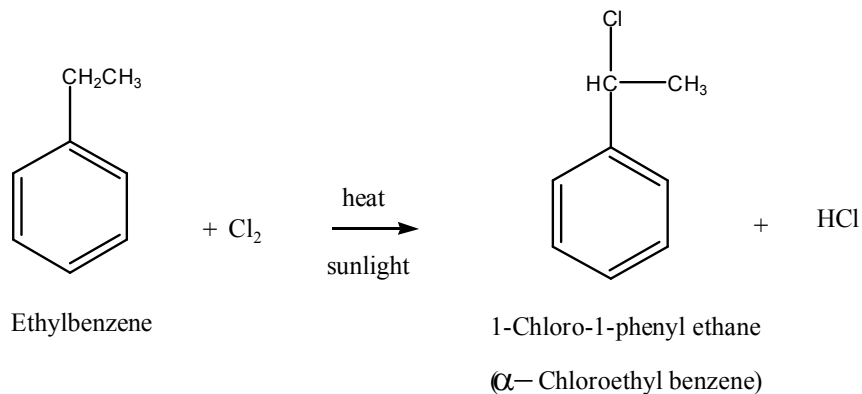
เมื่อนำแอลคิลเบนซีนมาทำปฏิกิริยากับแฮโลเจนให้ความร้อนและมีแสง โดยไม่ใช้กรดลิวอิสจะเกิดการแทนที่ที่โซ่แอลคิลได้ผลผลิตเป็นเอรอลคิลแฮไลด์ (Aralkyl halides) ตัวอย่างเช่น เมื่อนำแก๊สคลอรีนผ่านไปยังโทลูอีนที่กำลังเดือดพร้อมทั้งมีแสงอยู่ด้วยปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดขึ้นที่โซ่ (Side chain) ที่ต่ออยู่กับวงเบนซีน ดังสมการ



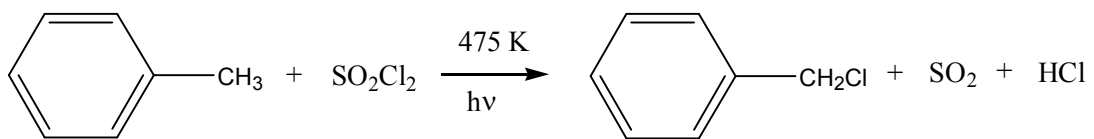
ถ้าใช้แก๊สคลอรีนมากเกินไปผ่านเข้าไปในปฏิกิริยาไฮโดรเจนอะตอมทั้งสองจะถูกแทนที่ด้วยอะตอมแฮโลเจน ดังสมการ



ในกรณีของเอทิลเบนซีน ปฏิกิริยาแทนที่จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเบนซิลิก (Benzylic position)



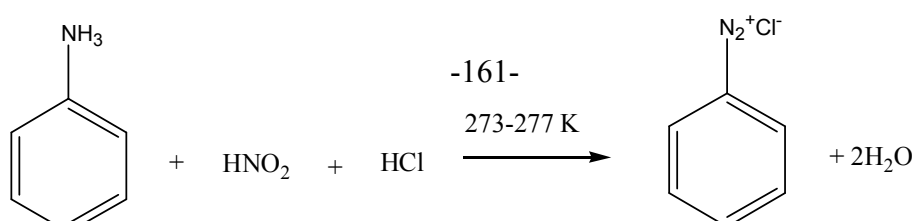
นอกจากนี้การแทนที่ของแฮโลเจนที่โซ่ข้างเคียง (Side chain halogenations) ยังสามารถทำได้อีกโดยการใช้ซัลฟูริลคลอไรด์ (Sulphuryl chloride;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) ที่ 475 K ในสภาวะที่มีแสงและมีปริมาณเปอร์ออกไซด์อยู่เล็กน้อย ดังสมการ



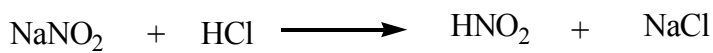
พึงสังเกตว่าปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงเบนซีนเกิดขึ้นผ่านทางเรโซแนนซ์ของคาร์โบแคตไอออนที่เสถียร (Resonance stabilized carbocation) ในขณะที่การเติมแฮโลเจนที่ side chain ของแอรีนเกิดผ่านทางอนุมูลเสรี (Free radicals) เป็นสารมัธยันตร์

### 9.11.2 เตรียมจากสารประกอบไดอะโซเนียม (From diazonium compounds)

โดยนำอะโรมาติกแอมีนปฐมภูมิมาทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) ที่อุณหภูมิต่ำ ( $0-4^\circ\text{C}$ ) ก็ได้เกลือไดอะโซเนียม ดังสมการ

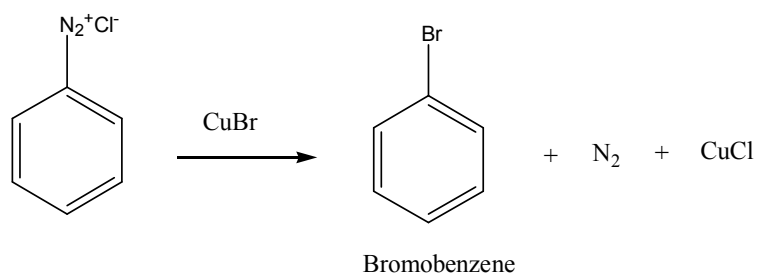
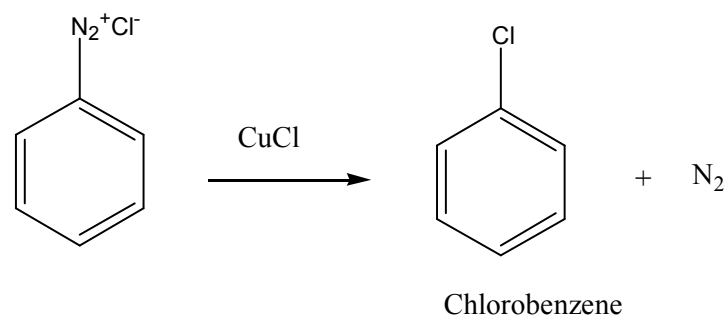






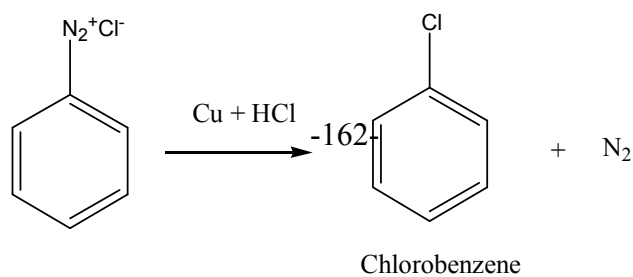
ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Diazotisation

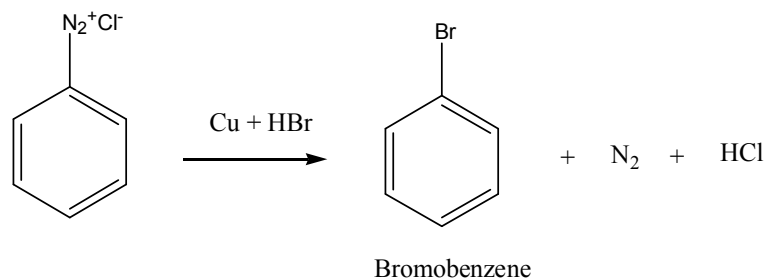
เมื่อนำสารประกอบไดอะโซเนียมไปทำปฏิกิริยากับ CuCl และ HCl (หรือ CuBr และ HBr) จะได้ผลผลิตเป็นแฮโรเจนที่สอดคล้องกัน



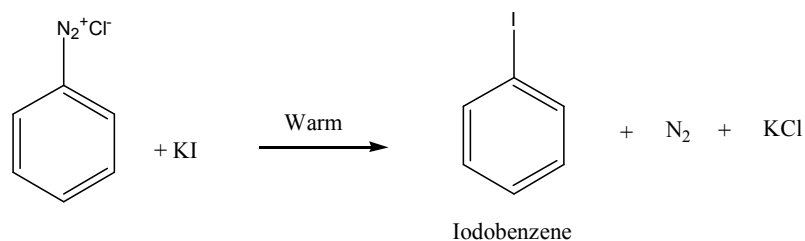
ปฏิกิริยาของเกลือไดอะโซเนียมกับ CuCl และ CuBr ในสภาวะที่มีกรดแฮโลเจนที่สอดคล้องกัน ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Sandmeyer reaction

ถ้าใช้ผงทองแดงและ HCl หรือ HBr แทน CuCl และ CuBr ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Gatterman's reaction

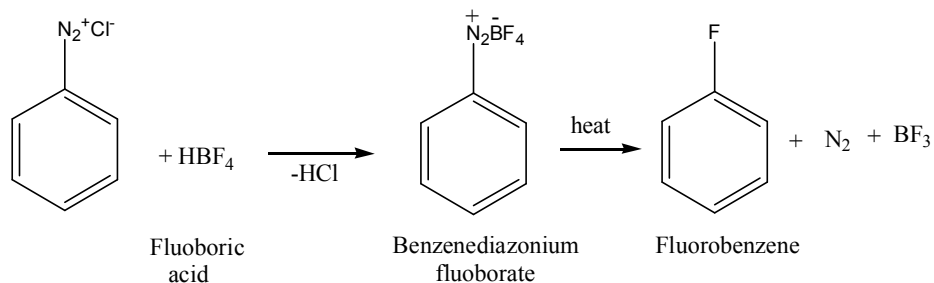




ไอโอโดแอริน (Iodoarenes) ได้จากการอุ่นเกลือเบนซีนไดอะโซเนียมกับ KI ดังสมการ



ฟลูออโรแอริน (Fluoroarenes) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือไดอะโซเนียมที่สอดคล้องกันกับกรดฟลูโอโบริก (Fluoboric acid) ได้ผลผลิตเป็น ไดอะโซเนียมฟลูโอโบเรต เมื่อให้ความร้อนต่อไปจะได้ฟลูออโรเบนซีน (Fluorobenzene) ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Balz-Schiemann reaction

การเตรียมแฮโลแอรินจากเกลือไดอะโซเนียมมีความสำคัญมากกว่าแฮโลจีนชันโดยตรง ด้วยเหตุผลสองประการคือ

1. ฟลูออไรด์และไอโอดีนสามารถเลือกใช้ในการเตรียมด้วยวิธีแฮโลจิเนชันโดยตรงเป็นครั้งแรกเท่านั้น

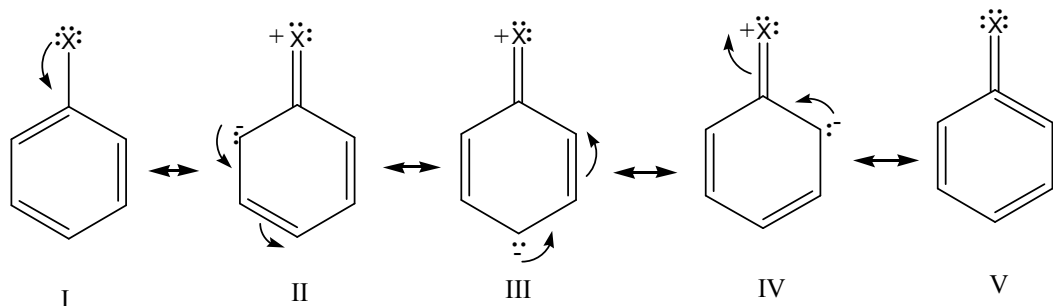
2. ผลผลิตที่ได้จากวิธีแฮโลจิเนชันโดยตรงมีลักษณะเป็นของผสมของไอโซเมอร์ซึ่งยากต่อการแยกให้บริสุทธิ์แต่วิธีการเตรียมแฮโลอาร์ีนจากเกลือไดอะโซเนียมจะได้ผลผลิตที่ดีกว่า

## 9.12 ปฏิกิริยาของอนุพันธ์เบนซีน (Reaction of benzene derivatives)

อนุพันธ์ของเบนซีน เช่น แฮโลแอโรอินมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์น้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับแอลคิลแฮไลด์ (Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002: 564) การที่แฮโลแอโรอินมีความว่องไวน้อยสามารถอธิบายได้ดังนี้

### 9.12.1 การตั้งอิเล็กตรอนโดยวงเบนซีนและการเสถียรเนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์

ในแฮโลแอโรอินมีอิเล็กตรอนคู่ของอะตอมแฮโลเจนที่คอนจูเกตกับ  $\pi$ -อิเล็กตรอนของวงเบนซีน ดังนั้นแฮโลเบนซีนจึงมีโครงสร้างในลักษณะผสม (resonance hybrid) ดังนี้



โครงสร้างที่ II, III, IV แสดงว่าพันธะ C-X มีลักษณะของพันธะคู่อยู่ด้วย ดังนั้นพันธะของ C-X ในแฮโลเบนซีนสั้น และทำให้พันธะแข็งแรงกว่าในสารประกอบแอลคิลแฮไลด์ เช่น ในคลอโรเบนซีน C-Cl มีความยาวพันธะ 1.69 Å เมื่อเปรียบเทียบกับพันธะชนิดเดียวกันนี้ในเมทิลคลอไรด์ซึ่งยาวเท่ากับ 1.77 Å ดังนั้นการแตกของพันธะ C-X ในแฮโลเบนซีนจึงเกิดได้ยาก จึงทำให้ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์



### 9.12.2 สภาวะไฮบริดของคาร์บอนต่างกัน

ในแฮโลแอลเคนนั้นคาร์บอนที่สร้างพันธะกับแฮโลเจนใช้ไฮบริดออร์บิทัลเป็น  $sp^3$  ในขณะที่คาร์บอนที่สร้างพันธะกับแฮโลเจนในแฮโลเอรีนใช้  $sp^2$  ไฮบริด ซึ่ง  $sp^2$  ไฮบริด จะมีขนาดเล็กกว่า  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัล ดังนั้นพันธะที่เกิดจาก  $sp^2$  จึงสั้นกว่าและแข็งแรงกว่าพันธะที่เกิดจาก  $sp^3$  ทำให้พันธะระหว่าง C-X ในแฮโลแอลเคนแตกง่ายกว่าแฮโลเอรีน

### 9.12.3 การมีขั้วของพันธะ C-X

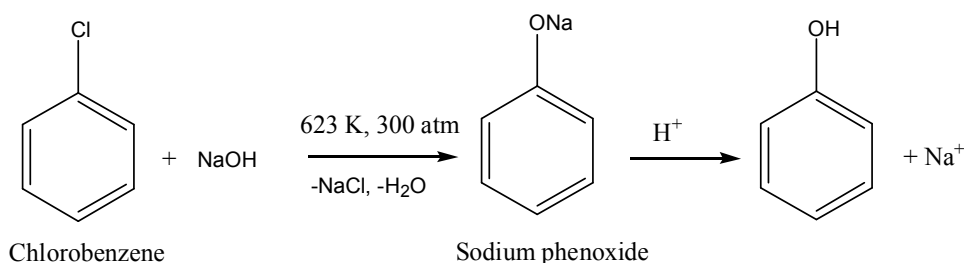
โดยพันธะ C-X ในแฮโลแอลเคนมีขั้วมากกว่าพันธะ C-X ในแฮโลเอรีน ซึ่งสังเกตจากค่าไดโพลโมเมนต์ ในกรณีของคลอโรเบนซีนเป็น 1.7 D ในขณะที่ของแฮโลแอลเคนมีค่าอยู่ระหว่าง 2.0 – 2.2 D นั่นคือเมื่อมีสภาพขั้วมากความว่องไวของปฏิกิริยาก็จะมีมากด้วย ดังนั้นแฮโลเอรีนจึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าแฮโลแอลเคน แต่ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่รุนแรง เช่น ใช้อุณหภูมิและความดันสูง ปฏิกิริยาที่สำคัญของเอริลแฮไลด์หรือแฮโลเอรีน ดังรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

## 9.13 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของแฮโลเอรีน

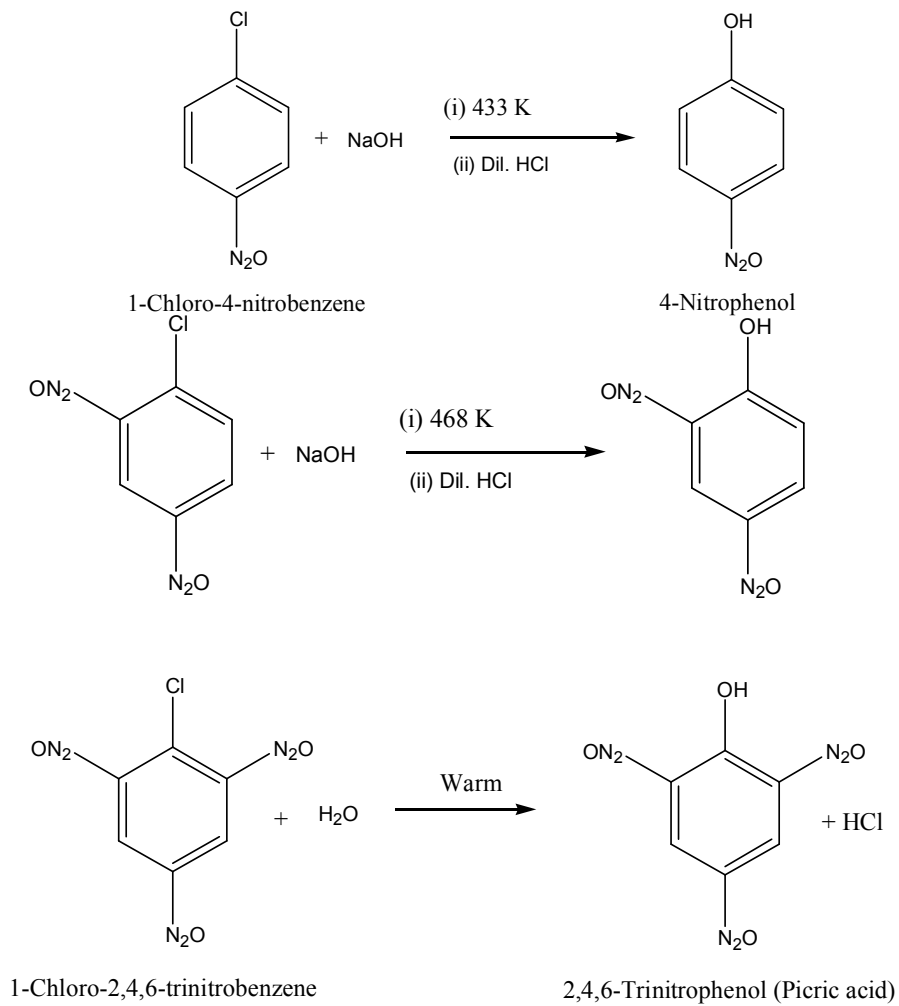
ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบแอโรมาติกด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic aromatic substitution) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่เกาะอยู่กับวงเบนซีนด้วยสารที่มีประจุเป็นลบหรือมีสมบัติเป็นเบสหรือเป็นสารที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ซึ่งต้องการหมู่ที่มีประจุเป็นบวกเรียกสารนี้ว่า นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile,  $Nu^-$ ) (Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002: 565-569) ซึ่งปฏิกิริยาที่สำคัญมีดังนี้

### 9.13.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล

เมื่อนำคลอโรเบนซีนมาให้ความร้อนในสารละลายของ NaOH ที่ 623 K ภายใต้ความดัน 300 atm จะได้โซเดียมฟีนอกไซด์และเมื่อเติมกรดจะได้ฟีนอล ดังสมการ



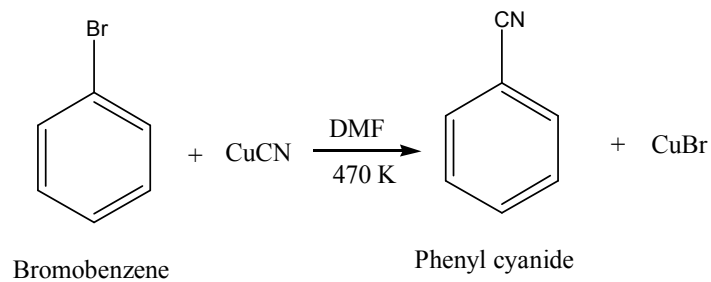
ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของแฮโลเอรีนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อหมู่ดึงอิเล็กตรอน (Electron withdrawing group) อยู่ด้วย เช่น ไนโตร ไฮยาโน หรือหมู่คาร์บอกซิลต่ออยู่กับวงเบนซีน ดังตัวอย่าง



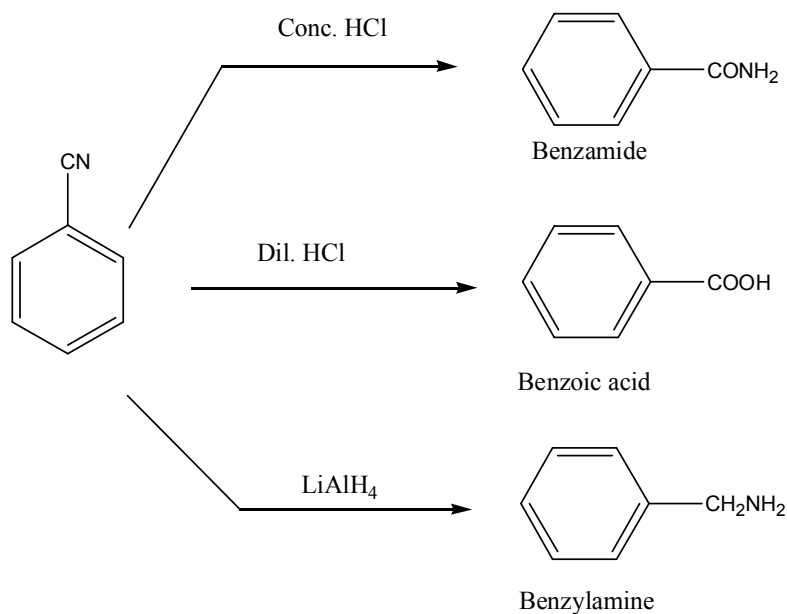
จะเห็นว่าเมื่อมีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นความว่องไวของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

### 9.13.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไซยาโน

เมื่อให้ความร้อนกับของผสมระหว่าง CuCN กับโบรมобенซีนที่ละลายในฟิรีดีนหรือไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ที่ 470 K จะได้ผลผลิตเป็นไซยาโนเบนซีน

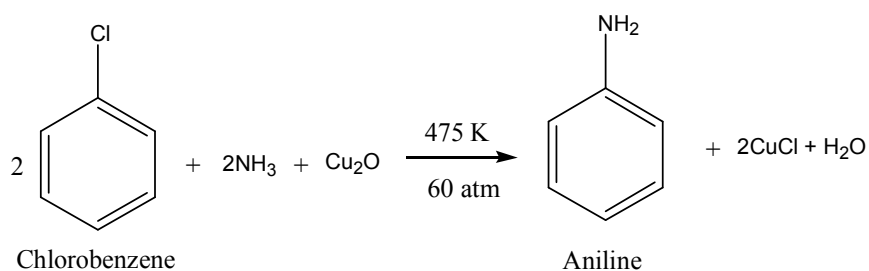


ไซยาโนเบนซีนมีประโยชน์โดยเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารอื่นๆ อีกมากมาย



### 9.13.3 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่อะมิโน

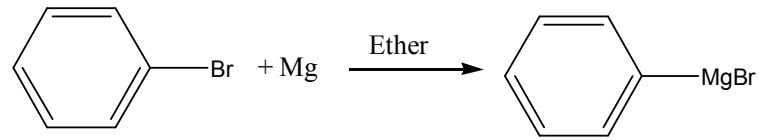
อะตอมแฮโลเจนของแฮโลเอรีนสามารถถูกแทนที่ด้วยหมู่อะมิโนในสารละลายของแอมโมเนียที่ 475 K ภายใต้ความดัน และมีตั้งเร่ง เช่น Cu<sub>2</sub>O



## 9.14 ปฏิกริยากับโลหะ (Reaction with metals)

อนุพันธ์ของเบนซีนสามารถทำปฏิกริยากับโลหะหลายชนิดและผลที่ได้มีประโยชน์อย่างยิ่งในทางเคมีสังเคราะห์ทั้งระดับห้องทดลองและอุตสาหกรรม ปฏิกริยาที่สำคัญมีดังนี้

9.14.1 ปฏิกริยากับแมกนีเซียม โดยแอริลโบรมไนด์และไอโอดอไนด์สามารถเกิดเป็นกรีนยารีเอเจนต์ (Grignard's reagent) เมื่อทำปฏิกริยากับแมกนีเซียมในในตัวทำละลายอีเทอร์ ดังสมการ

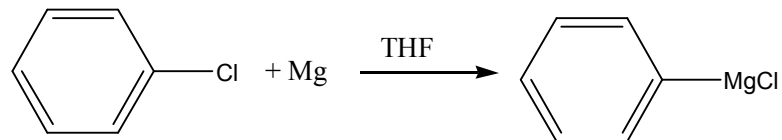


Bromobenzene

Phenyl magnesium bromide

ส่วนแอริลคลอไรด์จะไม่เกิดกรีนยารีเอเจนต์ในตัวทำละลายอีเทอร์ แต่จะเกิดได้ในตัวทำ

ละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ดังสมการ

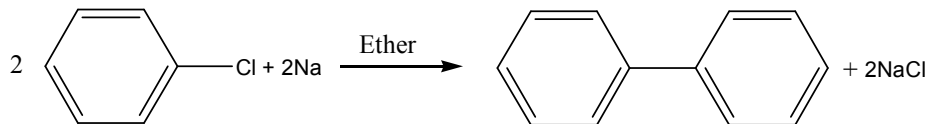


Chlorobenzene

Phenyl magnesium chloride

### 9.14.2 ปฏิกริยากับโซเดียม

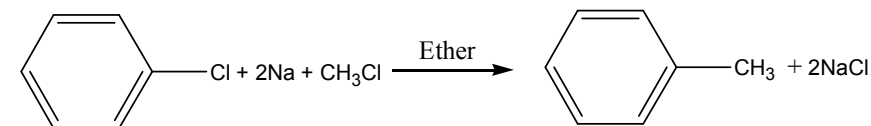
แฮโลแอริลทำปฏิกริยากับโซเดียมในตัวทำละลายอีเทอร์ โดยระหว่างเกิดปฏิกริยานี้จะแหวนฟีนิลจะรวมตัวกัน ซึ่งปฏิกริยานี้เรียกว่า Fitting reaction



Chlorobenzene

Diphenyl

แต่อย่างไรก็ตามเมื่อแอริลแฮไลด์ทำปฏิกริยากับแฮโลแอลคีนและมีโซเดียมอยู่ด้วยในตัวทำละลายอีเทอร์ จะเรียกปฏิกริยานี้ว่า Wurtz Fitting reaction (Sharma, A.K., 2006 : 43.11)

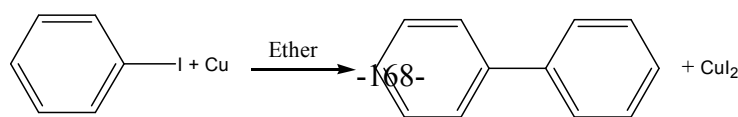


Chlorobenzene

Toluene

### 9.14.3 ปฏิกริยากับผงทองแดง (Ulmann reaction)

เมื่อให้ความร้อนกับไอโอดobenซีนกับผงทองแดงไหลอดที่ปิดสนิทจะได้ไดฟีนิลดังสมการ



Iodobenzene

Diphenyl

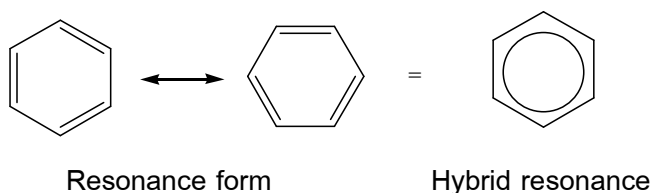
## 9.15 สรุป

แอลโรมาติกเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสมบัติทั่วไปและแตกต่างจากสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ ดังนี้

1. สารประกอบแอลโรมาติกจะมีโครงสร้างเป็นวง (Cyclic หรือ ring structure)
2. เป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว แต่ไม่ตอบสนองต่อวิธีการทดสอบที่ใช้สำหรับสารไม่อิ่มตัว
3. มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนที่สูง ดังนั้นเมื่อเผาไหม้จึงมีควันมาก (Smoky หรือ sooty flame)
4. เป็นสารประกอบที่มีความเสถียรสูงมาก (Unusually stable compounds)
5. ความเสถียรเกิดจากการเคลื่อนที่ของไพ-อิเล็กตรอน ( $\pi$ -electrons) ไปตามระนาบของวงแหวน (Planar ring structure) สอดคล้องกับกฎของฮุกเกิล (Huckel's rule) กล่าวว่สารประกอบที่เป็นวงจะมีสมบัติเป็นแอลโรมาติกได้จะต้องมีการเคลื่อนย้ายของระบบไพ-อิเล็กตรอน ( $4n+2$ )
6. คาร์บอนแต่ละอะตอมในวงมีออร์บิทัล p หนึ่งออร์บิทัล
7. วงต้องมีลักษณะแบนราบหรือใกล้เคียงมากที่สุด เพื่อให้ออร์บิทัล p ในวงซ้อนทับอย่างต่อเนื่อง

แอลโรมาติกมีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n-6y}$  เมื่อ  $y$  คือจำนวนวงแหวน ถ้า  $n=6, y=1$  มีสูตรเป็น  $C_6H_6$  เป็นสมาชิกตัวแรกของแอลโรมาติกไฮโดรคาร์บอน มีชื่อเรียกว่าเบนซีน (Benzene)

โครงสร้างที่เหมาะสมของเบนซีนจะเป็นแบบวงแหวนหกเหลี่ยม มีคาร์บอน 6 อะตอมเชื่อมต่อกันเป็นวง มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวสามารถเขียนได้เป็น 2 แบบ แต่ละแบบมีการจัดเรียงอะตอมเหมือนกัน แต่ต่างกันตรงตำแหน่งพันธะคู่





อิทธิพลของหมู่แทนที่ที่อยู่ในวงแอโรมาติก (Directive influence of the group) ซึ่งจะส่งผลต่อการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม

1. Ortho และ para directing groups คือถ้า A เป็น  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{R}$ ,  $-\text{CHR}_2$ ,  $-\text{CR}_3$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ ,  $-\text{CH=CH-COOH}$ ,  $-\text{N=N-}$  จะทำให้อิเล็กโตรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง *o*- และ *p*- กับ A

2. Meta directing group ถ้า A เป็น  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{CO.COOH}$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  เป็นต้น จะทำให้อิเล็กโตรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง *m*- กับ A

อนุพันธ์ของเบนซีน เช่น แอลกอฮอล์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์น้อยมากๆ เมื่อเทียบกับแอลคิลแฮไลด์

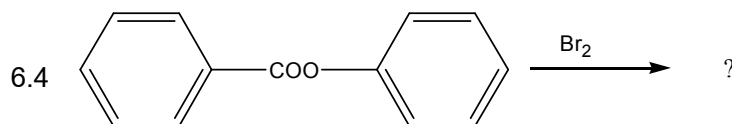
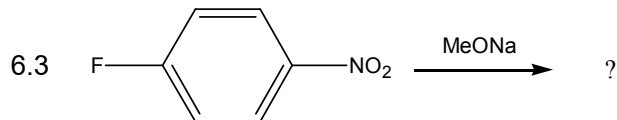
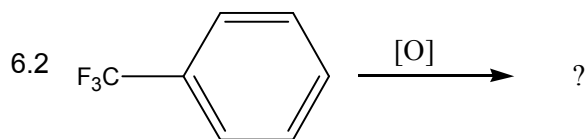
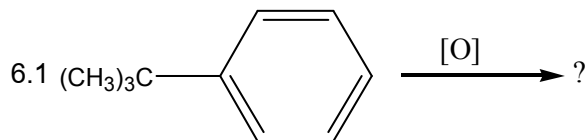
อนุพันธ์ของเบนซีนสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะหลายชนิดและผลที่ได้มีประโยชน์อย่างยิ่งในทางเคมีสังเคราะห์ทั้งระดับห้องทดลองและอุตสาหกรรม

นอกจากนี้นักศึกษาจะได้เรียนรู้วิธีเตรียมเบนซีนและอนุพันธ์ ตลอดจนการสังเคราะห์กรีนยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard's reagent) ซึ่งมีประโยชน์มากทางเคมีอินทรีย์

## แบบฝึกหัดท้ายบท

1. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้
 

1.1 Methyl benzene	1.2 Ethyl benzene
1.3 1,2-Dimethyl benzene	1.4 3-Hydroxy toluene
2. จงเรียงลำดับการลดลงของความเป็นกรดของสารต่อไปนี้  
Propyne, Benzene และ Ethane
3. จงเรียงลำดับความไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของสารต่อไปนี้  
Chlorobenzene, 2,4,6-Trinitrochlorobenzene, 2,4-Dinitrochlorobenzene และ 4-Nitrochlorobenzene
4. จงอธิบายว่าทำไมฟีนอลจึงมีจุดเดือดสูงกว่าโทลูอีน
5. จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ  $C_7H_7Cl$
6. จงเติมผลผลิตของปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้ถูกต้อง



7. เบนซีนไม่มีความอิมตัวสูงมาก แต่ทำไมไม่เกิดปฏิกิริยาการเติม จงอธิบาย
8. จงยกตัวอย่าง Meta directing group

## เอกสารอ้างอิง

เกสร พลัง และสุนันท์ ชัยนะกุล, เคมีอินทรีย์, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
พิมพ์ครั้งที่ 1, 2552.

ประเสริฐ ศรีไพโรจน์ เคมีอินทรีย์พื้นฐาน เล่ม 1, พิมพ์ครั้งแรก ห้างหุ้นส่วนจำกัด เอ.ซี.ที. การ  
พิมพ์ กรุงเทพฯ, 2552.

อุดม กักผล โสภณ เรืองสำราญ และอมร เพชรสม. เคมีอินทรีย์ 1, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์  
มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2551.

Carey, Francis A., **Organic Chemistry**, 5<sup>th</sup>, Tata Mcgraw-Hill Publishing Company  
Limited, New Delhi, 2003

Sharma, A.K., **Vishal's Kit Objective Chemistry**, Vishal Prakashan Mandir, 17 Edition,  
2006.

Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., **Comprehensive Chemistry**, 12<sup>th</sup>, Laxmi  
Publications (P) Ltd., New Delhi, 2002.

ที่มา: เบนซินม <http://www.google.co.th>, 27 พฤษภาคม 2553