

บทที่ 7

อะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน

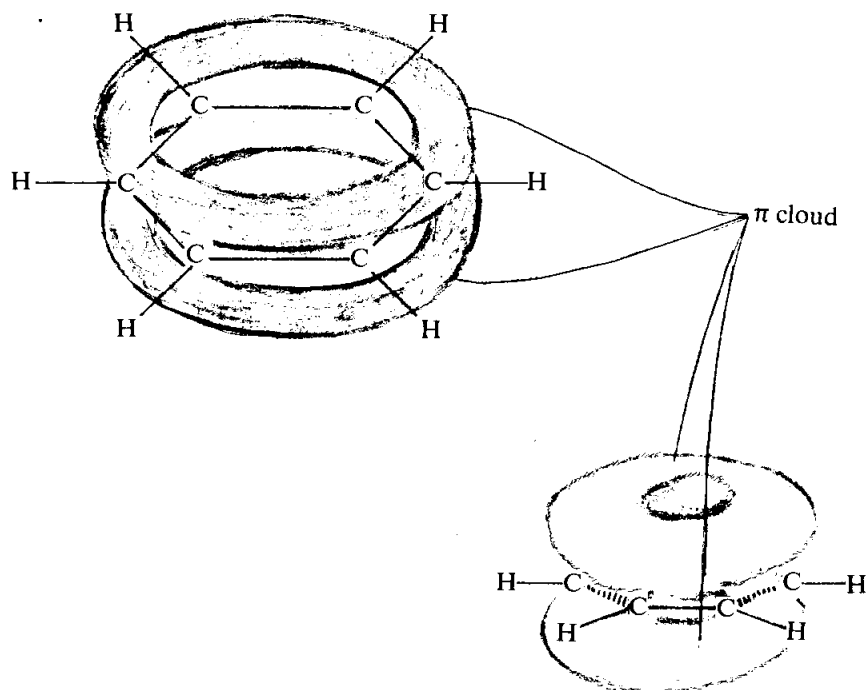
จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. อธิบายลักษณะสูตรโครงสร้างของเบนซีนได้
2. อธิบายความหมายของคำว่า อะโรเมติกซิตี้ได้
3. เรียกชื่อสารประกอบอนุพันธ์ของเบนซีนชนิดที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 1 แห่ง หรือมากกว่า 1 แห่งได้
4. อธิบายคุณสมบัติทางกายภาพของอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนได้
5. บอกแหล่งของอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนและสารอนุพันธ์จากธรรมชาติได้
6. แสดงกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในสารประกอบอะโรเมติก พร้อมทั้งยกตัวอย่างปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ต่างชนิดกันได้
7. เปรียบเทียบปฏิกิริยา Friedel-Crafts alkylation และ Friedel-Crafts acylation รวมทั้งกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้
8. เปรียบเทียบปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ของเบนซีนและของอัลคีนได้
9. บอกผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนในเบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่แล้ว 1 แห่งได้
10. อธิบายเกี่ยวกับ orientation ได้ ยกตัวอย่าง orientation ที่เกี่ยวกับ Inductive effect เกี่ยวกับ Resonance effect และ orientation ของเฮริตเฮไลด์ โดยเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นประกอบการอธิบายด้วยได้
11. พิจารณาความว่องไวของวงเบนซีนเมื่อมีหมู่อะตอมต่าง ๆ เกาะอยู่แล้วต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้
12. แสดงปฏิกิริยาที่หมู่อัลคิลของอัลคิลเบนซีน และที่หมู่อัลคิลนิกของอัลคิลนิกเบนซีนได้ รวมทั้งการเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ของเบนซิลเรดิคัล และเบนซิลแคทไอออนได้
13. เตรียมอนุพันธ์ของเบนซีนจากสารตั้งต้นที่กำหนดให้และรีเอเจนต์ที่เหมาะสมได้

สารประกอบอะโรมาติกคือสารประกอบพวกที่มีอะตอมของคาร์บอนต่อกันเป็นวง มีจำนวน π - อิเล็กตรอนเป็น $4n+2$ เมื่อ n คือตัวเลขจำนวนเต็มบวกใด ๆ เช่น 0, 1, 2, 3... (ตามกฎของ Hückel) π - อิเล็กตรอนนี้จะมีการดีโลคัลไลซ์เป็นวง โครงสร้างของโมเลกุลเป็นรูปแบนราบหรือใกล้เคียงแบนราบ แต่ละอะตอมในวงมักมีการไฮบริไดซ์แบบ sp^2 คุณสมบัติที่เป็นอะโรมาติกหรือมีอะโรมาติซิตีได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 2.9 ตัวอย่างอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่คุ้นเคยที่สุดได้แก่เบนซีน สารประกอบอะโรมาติกอาจจะเป็นพวกที่มีวงเบนซีน (เรียกว่าพวก benzenoid) หรือไม่มีวงเบนซีน (nonbenzenoid) แต่ในที่นี้จะได้กล่าวเฉพาะสารประกอบอะโรมาติกที่มีวงเบนซีนเท่านั้น

7.1 เบนซีน (Benzene)

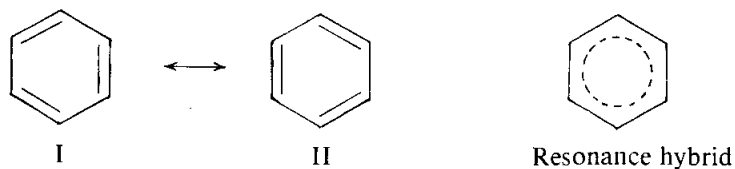
เบนซีนมีสูตรโมเลกุลเป็น C_6H_6 คาร์บอนทั้งหกอะตอมต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม แต่ละคาร์บอนเป็น sp^2 - ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม โมเลกุลของเบนซีนจึงแบนราบ ในการสร้างโมเลกุลของเบนซีน (ดูรูปที่ 7.1) จะเห็นได้ว่าแต่ละคาร์บอนนั้นใช้ sp^2 - ไฮบริด-ออร์บิทัลเข้าเชื่อมซ้อนกันเกิดพันธะซิกมา $C-C$ และใช้ sp^2 - ไฮบริดออร์บิทัลเข้าเชื่อมซ้อนกับ s - ออร์บิทัลของไฮโดรเจนเกิดพันธะซิกมา $C-H$ ในแต่ละคาร์บอนนั้นยังมี p - ออร์บิทัลซึ่งไม่ถูกไฮบริดเหลืออยู่ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัลหนึ่งตัว p - ออร์บิทัลเหล่านี้จะเข้าเชื่อมซ้อนกันเกิดกลุ่มหมอกของ π - อิเล็กตรอนเป็นวงอยู่เหนือและใต้ระนาบของโมเลกุล ดังนั้นจะมีการดีโลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กตรอนรอบวงเบนซีนเกิดพันธะไพซันสามพันธะ และพันธะไพไนต์ดีโลคัลไลซ์ไปรอบวงของเบนซีน



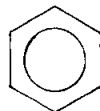
รูปที่ 7.1 แสดงกลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนที่อยู่เหนือและใต้ระนาบของโมเลกุล

การที่มีการดีโลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กตรอนรอบ ๆ วงของเบนซีน จะเกิดเรโซแนนซ์ขึ้น โครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งสองมีเสถียรภาพเท่า ๆ กัน ดังนั้นเรโซแนนซ์ไฮบริดหรือโมเลกุลที่แท้จริงของเบนซีนจึงมีเสถียรภาพสูง การที่มีเสถียรภาพสูงนี้ก็เนื่องมาจากมีพลังงานดีโลคัลไลเซชัน (delocalization energy) หรือมีพลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) นั้นเอง (ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 2.6)

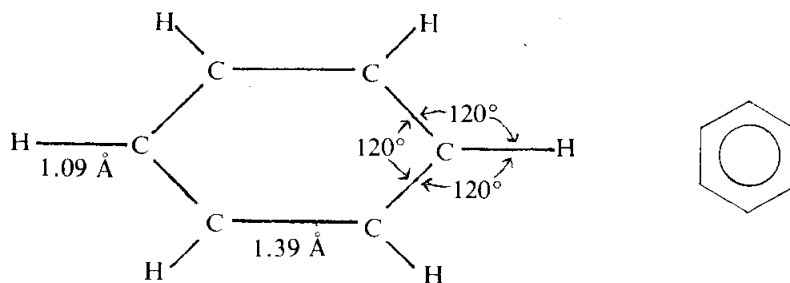
Kekule' ได้เขียนสูตรโครงสร้างของเบนซีน 2 แบบ คือ แบบ I และแบบ II ซึ่งจัดได้ว่าเป็นโครงสร้างเรโซแนนซ์ของเบนซีน



โมเดลที่แท้จริงของเบนซีนเป็นไฮบริดของโครงสร้างเรโซแนนซ์ I และ II
 การเขียนสูตรโครงสร้างของเบนซีนสามารถเขียนแทนด้วยแบบ I, II หรือแบบ
 เรโซแนนซ์ไฮบริดซึ่งอาจจะเขียนเป็น



จากการศึกษาทาง X - ray diffraction และสเปคโตรสโคปีพบว่าโมเดลของเบนซีน
 แบบราบ เป็นวงหกเหลี่ยมด้านเท่า



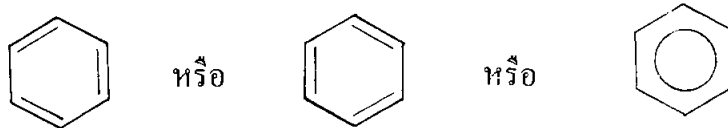
ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนและคาร์บอน 1.39 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างความยาว
 พันธะคู่ C = C (1.33 Å) และความยาวพันธะเดี่ยว (1.54 Å) พันธะ C—H ยาว 1.09 Å และมุม
 พันธะทุกมุมกาง 120°

7.2 อะโรมาติซิตี (Aromaticity)

สารประกอบใดก็ตามที่เป็นอะโรมาติก หรือมีอะโรมาติซิตี จะมีโครงสร้างเป็นวง มีจำนวน π -อิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎของ Hückel คือมีจำนวน $4n+2$ เมื่อ n เป็นตัวเลขจำนวนเต็มบวกใด ๆ เช่น 0, 1, 2, 3,... และ π -อิเล็กตรอนนี้จะมีการดีโลคัลไลซ์เป็นวง โครงสร้างเป็นรูปแบนราบหรือใกล้เคียงแบนราบ แต่ละคาร์บอนในวงมักจะมีการไฮบริดแบบ sp^2 แต่บางทีก็อาจจะเป็นแบบ sp และสารประกอบอะโรมาติกจะมีคุณสมบัติดังกล่าวแล้วในหัวข้อ 2.9 สารประกอบอะโรมาติกอาจจะเป็นพวกที่มีวงเบนซีน (benzenoid) หรือพวกที่ไม่มีวงเบนซีน (nonbenzenoid)

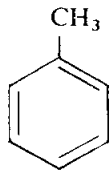
สำหรับพวกที่มีวงเบนซีนนั้น ตัวแรกได้แก่เบนซีน

เบนซีนมีสูตรโมเลกุล C_6H_6 และมีสูตรโครงสร้างซึ่งอาจจะเขียนเป็น

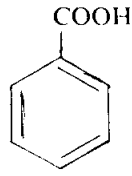


จะเห็นได้ว่ามีจำนวน π -อิเล็กตรอนหกตัว ซึ่งดีโลคัลไลซ์ไปรอบ ๆ วงของเบนซีน (ดูรูปที่ 7.1) จำนวน π -อิเล็กตรอนนี้เป็นไปตามกฎของ Hückel โครงสร้างเป็นรูปแบนราบ คาร์บอนทั้งหมดตัวเป็น sp^2 -ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม เบนซีนมีพลังงานดีโลคัลไลเซชัน ซึ่งทำให้เบนซีนมีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาเคมีมากกว่าสารประกอบอะลิเฟติก ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ $C=C$ เกิดได้ยาก ส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ และเบนซีนแสดงคุณสมบัติทางสเปกโตรสโคปี เช่น NMR, IR ฯลฯ

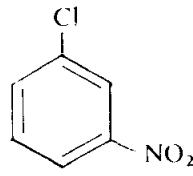
นอกจากเบนซีนแล้ว สารประกอบอะโรมาติกที่เป็นพวกเบนซีนอยด์ ได้แก่ อนุพันธ์ของเบนซีนคือ พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 1 แห่ง หรือมากกว่า 1 แห่ง มี π -อิเล็กตรอนในวงเบนซีน 6 ตัว เช่น



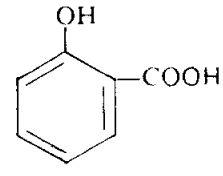
Toluene



Benzoic acid

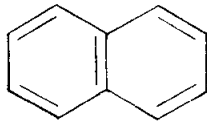


m - Chloronitrobenzene

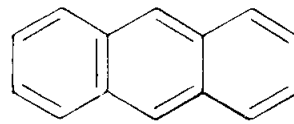


Salicylic acid

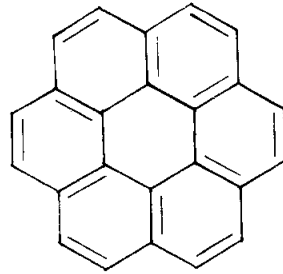
พวกที่มีวงเบนซีนตั้งแต่สองวงขึ้นไปหลอม (fused) รวมกัน ซึ่งแสดงคุณสมบัติที่เป็นอะโรมาติก เรียกพวกนี้ว่า polynuclear aromatic hydrocarbon ซึ่งจำนวน π -อิเล็กตรอนจะต้องรวมทั้งหมดทุกวง เช่น



Naphthalene

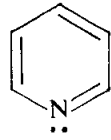


Anthracene

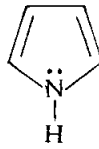


Coronene

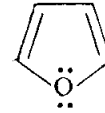
นอกจากนี้สารประกอบอะโรมาติกยังมีพวกเฮเทอโรไซคลิก ซึ่งมีอะตอมที่ไม่ใช่คาร์บอนคั่นอยู่ในวงด้วย อะตอมเหล่านี้จะมีมากกว่าหนึ่งก็ได้ อะตอมที่ไม่ใช่คาร์บอนที่คั่นอยู่ในวงนี้เรียกว่าเฮเทอโรอะตอม และอะตอมเหล่านี้จะมี π -อิเล็กตรอนที่ดีโลคัลไลซ์ในวงร่วมกับอิเล็กตรอนของคาร์บอนด้วย จำนวน π -อิเล็กตรอนจะต้องรวมทั้งของเฮเทอโรอะตอมที่ดีโลคัลไลซ์อยู่ในวงนั้น เช่น



Pyridine



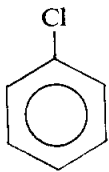
Pyrrole



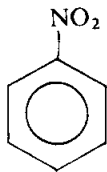
Furan

7.3 การเรียกชื่อ

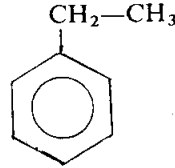
7.3.1 พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 1 แห่ง (Monosubstituted benzene) อนุพันธ์ของเบนซีนพวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมแทนที่ไฮโดรเจนในวงเบนซีน 1 แห่งนี้ การเรียกชื่อให้เรียกชื่ออะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่แล้วลงท้ายด้วยคำว่า benzene ตัวอย่าง



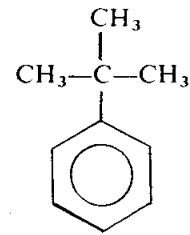
Chlorobenzene



Nitrobenzene

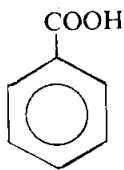


Ethylbenzene

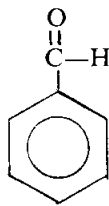


tert - Butylbenzene

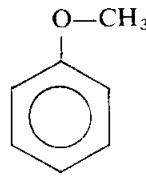
อนุพันธ์ของเบนซีนจำนวนหลายตัวที่มีชื่อเฉพาะเรียกกัน ซึ่งควรจะต้องจดจำชื่อเหล่านี้ เช่น



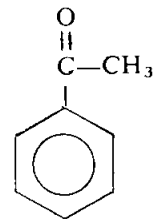
Benzoic acid



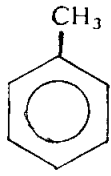
Benzaldehyde



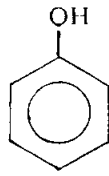
Anisole



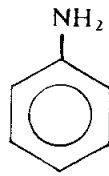
Acetophenone



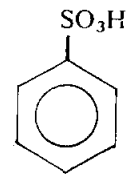
Toluene



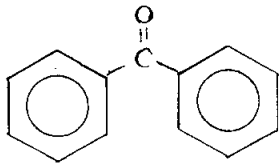
Phenol



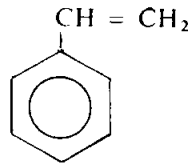
Aniline



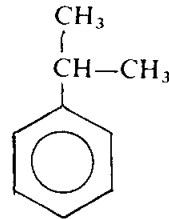
Benzenesulfonic acid



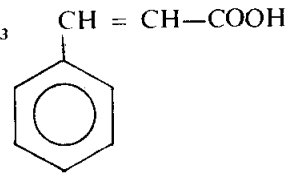
Benzophenone



Styrene

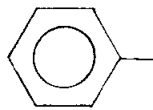


Cumene



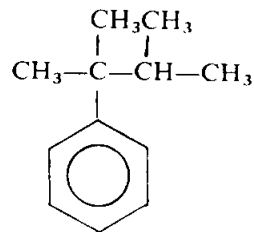
Cinnamic acid

เบนซีนที่ขาดไฮโดรเจนไปหนึ่งอะตอมเรียกว่า หมู่ phenyl คือ



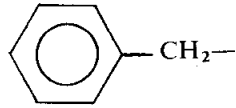
หรือ C_6H_5-

ตัวอย่าง



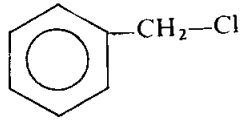
2, 3 - Dimethyl - 2 - phenylbutane

จะเห็นได้ว่าหมู่อัลคิลมีขนาดใหญ่และสลับซับซ้อนไม่สามารถอ่านชื่อหมู่อัลคิลอย่างง่ายได้ จึงเรียกชื่อโดยให้ไฮโดรคาร์บอนเป็นโซ่หลักที่มีหมู่ฟีนีลมาเกาะอยู่ นอกจากนี้มีหมู่ benzyl คือ

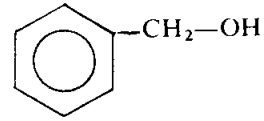


หรือ $C_6H_5-CH_2-$

ตัวอย่าง



Benzyl chloride



Benzyl alcohol

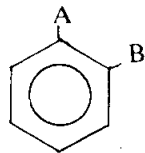
7.3.2 พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 2 แห่ง (Disubstituted Benzene)

กรณีที่เบนซีนมีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 2 แห่ง อนุพันธ์ของเบนซีนพวกนี้จะมีสามไอโซเมอร์ การเรียกชื่อจะต้องบอกตำแหน่งที่อะตอมหรือหมู่อะตอมทั้งสองเกาะอยู่นั้น โดยใช้คำภาษากรีกบอกตำแหน่งไว้หน้าชื่อ ดังนี้

ตำแหน่ง ortho หรือ o-

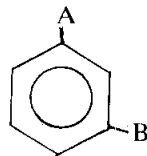
ตำแหน่ง meta หรือ m-

ตำแหน่ง para หรือ p-



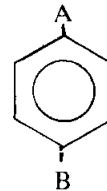
ortho-

(o-)



meta-

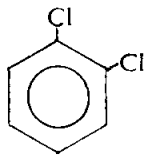
(m-)



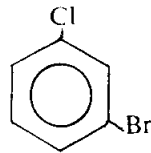
para-

(p-)

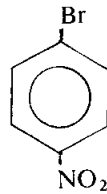
การเรียกชื่อให้เรียกชื่ออะตอมหรือหมู่อะตอมนั้นเรียงตามอักษรแล้วลงท้ายด้วยคำว่า benzene โดยที่บอกตำแหน่งไว้ข้างหน้าชื่อ



o - Dichlorobenzene

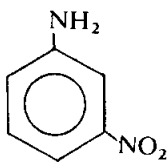


m - Bromochlorobenzene

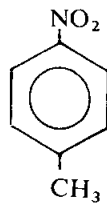


p- Bromonitrobenzene

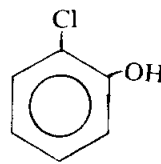
แต่ถ้าอะตอมหรือหมู่ะตอมหนึ่งในสองนั้นเมื่อเกาะที่เบนซีนแล้วมีชื่อเฉพาะเรียกให้ใช้ชื่อเฉพาะนั้นเป็นชื่อสงท้าย



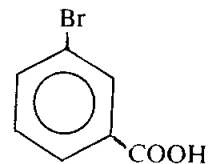
m - Nitroaniline



p - Nitrotoluene



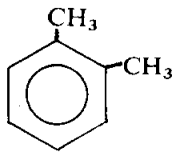
o - Chlorophenol



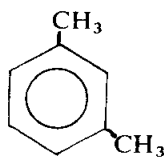
m - Bromobenzoic acid

อนุพันธ์เบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่ะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 2 แห่งนี้บางตัวมีชื่อเฉพาะ

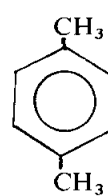
ตัวอย่าง



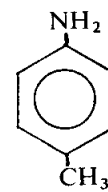
o - Xylene



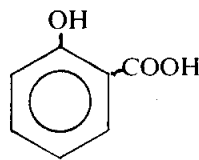
m - Xylene



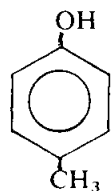
p - Xylene



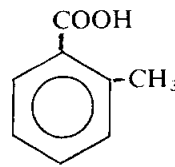
p - Toluidine



Salicylic acid

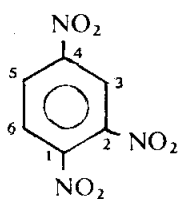


p - Cresol

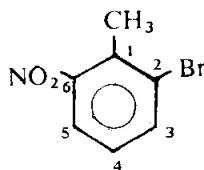


o - Toluic acid

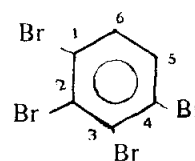
7.3.3 พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีนมากกว่า 2 แห่ง (polysubstituted benzene) เมื่อมีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีนมากกว่า 2 แห่ง ให้ใช้ตัวเลขบอกตำแหน่ง โดยที่ตัวเลขตำแหน่งของอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เป็นชื่อหลักเป็นตำแหน่งที่ 1 และนับวนไปทางทิศที่ตำแหน่งของอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เหลือเป็นตัวเลขน้อย ๆ



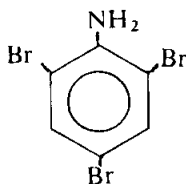
1, 2, 4 - Trinitrobenzene



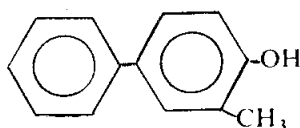
2 - Bromo - 6 - nitrotoluene



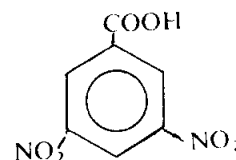
1, 2, 3, 4 - Tetrabromobenzene



2, 4, 6 - Tribromoaniline



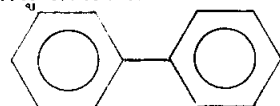
2 - Methyl - 4 - Phenylphenol



3, 5 - Dinitrobenzoic acid

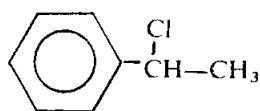
7.3.4 การเรียกชื่อวิธีเฉพาะสำหรับสารประกอบที่มีวงเบนซีน ในบางกรณีสารประกอบที่สูตรโครงสร้างมีวงเบนซีนอยู่ด้วย จะมีการเรียกชื่อวิธีเฉพาะ เช่น

เมื่อหมู่ฟีนีลจำนวน 2 หมู่ เกาะกันเองเรียกชื่อว่า biphenyl

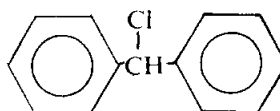


Biphenyl

สารประกอบอะโรเมติกบางชนิดอาจเรียกชื่อเป็นอนุพันธ์ของอัลเคนที่เกาะอยู่ด้วย
กันนั้น เช่น

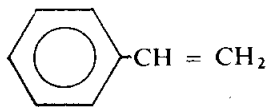


1 - Chloro - 1 - phenylethane

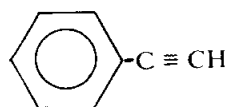


Chlorodiphenylmethane

สารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ alkenyl หรือ alkynyl เกาะอยู่ อาจเรียกชื่อเป็นอนุพันธ์
ของอัลคีนหรืออัลไคน์นั้น ๆ



Phenylethene
(Styrene หรือ vinylbenzene)



Phenylethyne
(Phenylacetylene)

7.4 คุณสมบัติทางกายภาพของอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน

อะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่จะเป็นชนิดไม่มีขั้วและไม่ละลายในน้ำ แต่
ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว ดูตารางที่ 7.1 ซึ่งแสดงค่าคงตัวทางกายภาพ
ของอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนบางตัว เมื่อเปรียบเทียบค่าจุดหลอมเหลวของ ortho, para
และ meta ไอโซเมอร์ของสารเดียวกัน para ไอโซเมอร์จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า ortho
และ meta ไอโซเมอร์ ทั้งนี้เพราะ para ไอโซเมอร์จะเรียงตัวกันแน่นในโครงผลึก

เมื่อจำนวนคาร์บอนสูงขึ้น ค่าจุดเดือดจะสูงขึ้นซึ่งคล้ายกับไฮโดรคาร์บอนพวกอื่น
คือจุดเดือดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล

ตารางที่ 7.1

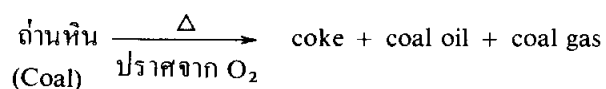
ค่าคงตัวทางกายภาพของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนบางตัว

ชื่อ	สูตร	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C	ความหนาแน่น 20°, กรัม/ซม. ³
Benzene	C ₆ H ₆	5.4	80.1	0.879
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	-93	110.6	0.866
o - Xylene	1, 2 - (CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-28	144	0.880
m - Xylene	1, 3 - (CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-54	139	0.864
p - Xylene	1, 4 - (CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	13	138	0.861
Ethylbenzene	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	-93	136	0.867
Propylbenzene	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-99	159.5	0.862
Styrene	C ₆ H ₅ CH = CH ₂	-31	146	0.908
Phenylacetylene	C ₆ H ₅ C ≡ CH	-45	142	0.930
Diphenylacetylene	C ₆ H ₅ C ≡ CC ₆ H ₅	63	300	0.966
Biphenyl	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	70.5	255	1.990

7.5 แหล่งของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและสารอนุพันธ์

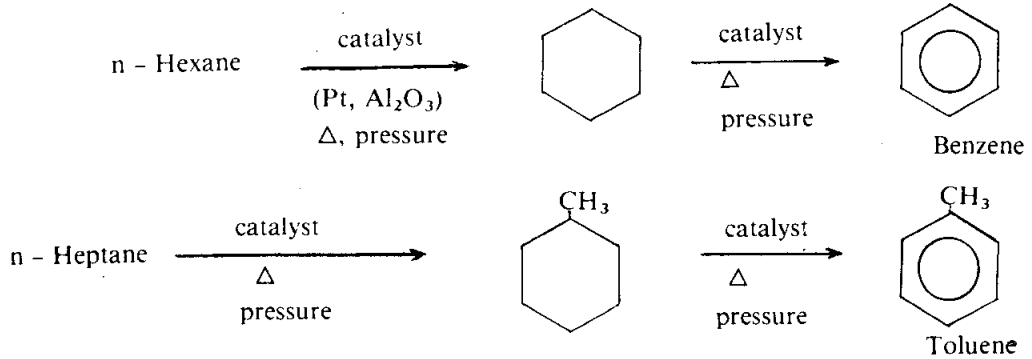
แหล่งธรรมชาติที่สำคัญคือ ถ่านหิน (coal) และปิโตรเลียม

เมื่อนำถ่านหินมาเผาที่อุณหภูมิ 800 - 1000° ปราศจากอากาศ ประมาณ 15 - 20 ชั่วโมง ถ่านหินจะสลายตัวได้สารที่ระเหยออกไปแล้วควบแน่นเป็นของเหลวซึ่งเรียกว่าน้ำมัน ถ่านหิน (coal oil) และได้ก๊าซเรียกว่าก๊าซถ่านหิน (coal gas) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน และมีเทน นอกจากนี้ยังได้ถ่าน โค้ก (coke) ดังสมการ



เมื่อนำน้ำมันถ่านหินมากลั่นตามลำดับส่วน จะได้สารประกอบอะโรมาติกมากมายหลายชนิด เช่น เบนซีน, toluene, xylene, phenols, cresols, naphthalene, anthracene, phenanthrene อีกทั้งพวกเฮเทอโรไซคลิก เช่น pyridine, quinoline ฯลฯ

สารประกอบอะโรมาติกที่ได้จากปิโตรเลียม ส่วนใหญ่จะเป็นพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเท่านั้น และได้กล่าวมาแล้วว่าปิโตรเลียมเป็น แหล่งของสารประกอบอะโรมาติก ซึ่งสามารถนำไปเตรียมสารประกอบอะโรมาติกได้ เช่น

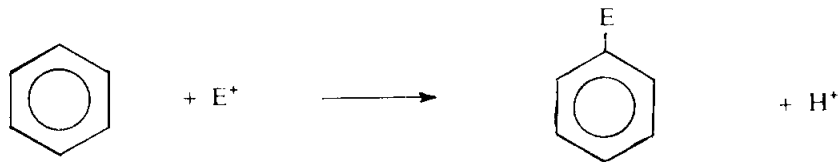


7.6 ปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรมาติก : เบนซีน

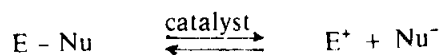
ในที่นี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรมาติก ซึ่งจะได้ยกเอาสารตัวที่ง่ายที่สุดคือเบนซีนเป็นตัวอย่าง

การที่เบนซีนมีคุณสมบัติเป็นอะโรมาติก มีพลังงานเรโซแนนซ์หรือพลังงานดีโลคัลไลเซชัน ทำให้เบนซีนเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมีมากกว่าสารประกอบอะโรมาติกไม่อิ่มตัว จึงไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี เบนซีนมีพันธะคู่ $C = C$ อยู่ในวง แต่เกิดปฏิกิริยาการเพิ่มได้ยาก มักจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ และถูกออกซิไดส์หรือรีดิวส์ได้ยากเมื่อเทียบกับพวกอะโรมาติก

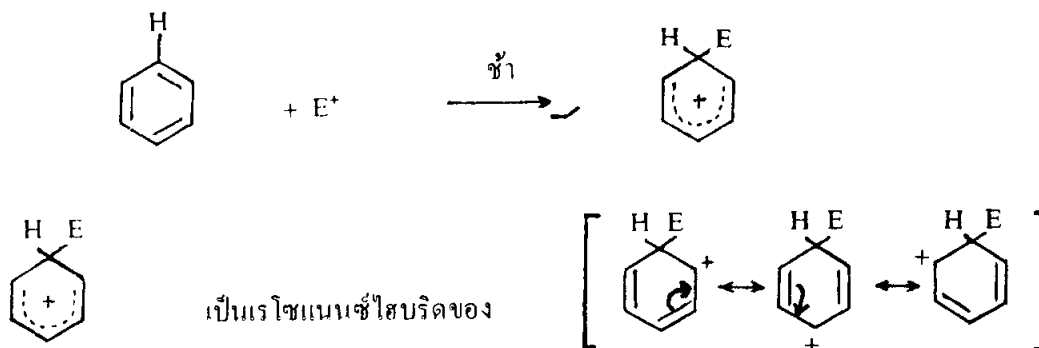
1. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในพวกอะโรมาติก (Electrophilic aromatic substitution) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนที่วงเบนซีนด้วยอิเล็กโตรไฟล์ สมการทั่วไปเป็นดังนี้



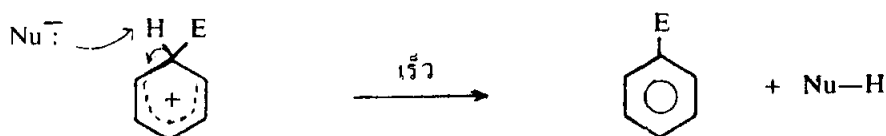
กลไกของปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้
 ขั้นที่ 1 เป็นขั้นที่เกิดอิเล็กโตรไฟล์



ขั้นที่ 2 อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าไปที่วงเบนซีนขั้นนี้เกิดซ้ำจึงเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

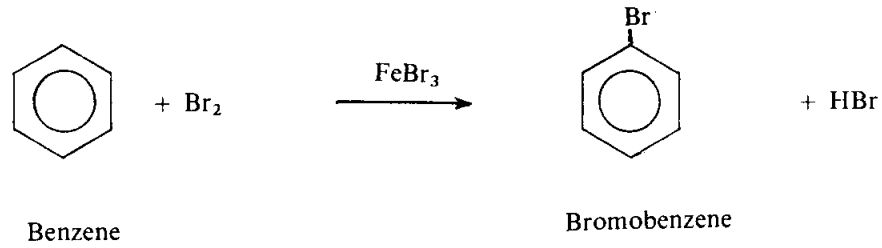
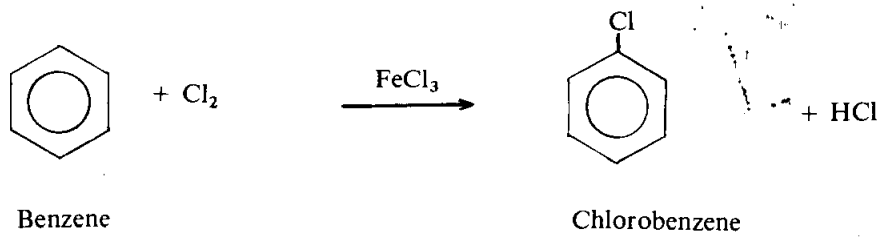


ขั้นที่ 3 มีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว อย่างรวดเร็ว

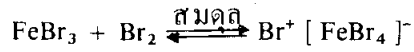


ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจน 1 อะตอมของเบนซีนด้วยอิเล็กโตรไฟล์ แล้วได้สารประกอบที่วงเบนซีนมีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ 1 แห่ง ปฏิกิริยาการแทนที่นี้เรียกว่า monosubstitution reaction

1.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจน (Halogenation) เบนซีนทำปฏิกิริยากับคลอรีนหรือโบรมีน โดยใช้กรดลิวอิสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เฟอริกเฮไลด์ (ferric halide, FeX_3) หรืออะลูมิเนียมเฮไลด์ (aluminum halide, AlX_3) จะได้สารประกอบเฮริลเฮไลด์ (aryl halide)



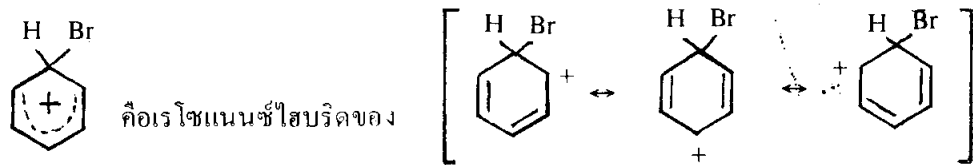
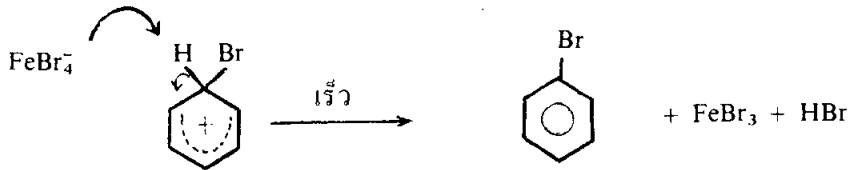
กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยโบรมีนเป็นดังนี้
 ขั้นที่ 1 เกิดอิเล็กโตรไฟล์, Br⁺



ขั้นที่ 2 Br⁺ เข้าไปที่วงเบนซีน

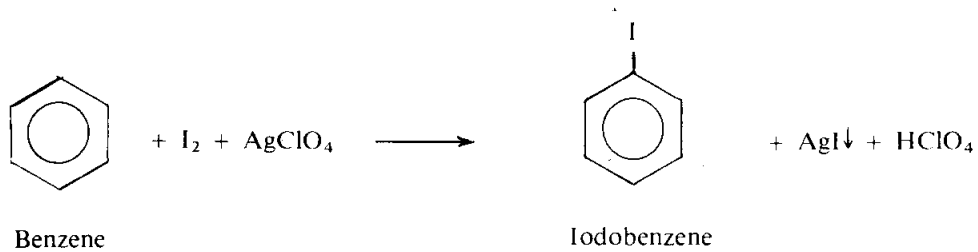


ขั้นที่ 3 มีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว เกิดโบรมobenซีน



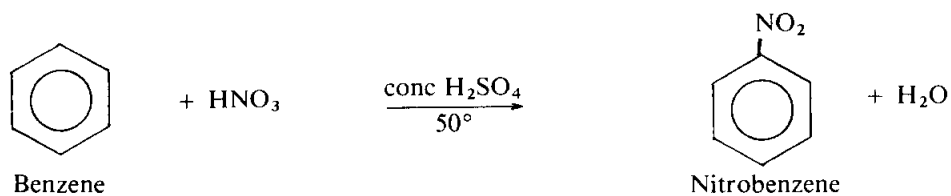
กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยคลอรีนก็เกิดขึ้นเช่นเดียวกัน

สำหรับฟลูออรีนนั้นทำปฏิกิริยารวดเร็วเกินไปจนไม่สามารถควบคุมปฏิกิริยาได้ ถ้าต้องการเตรียมฟลูออโรเบนซีนจะต้องใช้ภาวะและเครื่องมือเฉพาะ ส่วนไอโอดีนนั้นเฉื่อยต่อปฏิกิริยามาก ไอโอดobenซีนมีวิธีเตรียมวิธีเดียวเท่านั้น คือใช้ silver perchlorate (AgClO_4) ลงไปด้วย



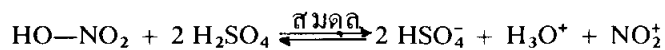
ซึ่งกลไกยังไม่เป็นที่แน่ชัด

1.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไนโตร (Nitration) เบนซีนทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเข้มข้น โดยมีกรดซัลฟูริกเข้มข้นอยู่ด้วยที่อุณหภูมิประมาณ 50° จะได้ไนโตรเบนซีน



กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดไนโตรเนียมไอออน (nitronium ion), NO_2^+ ซึ่งเป็นอิเล็กโตรไฟล์

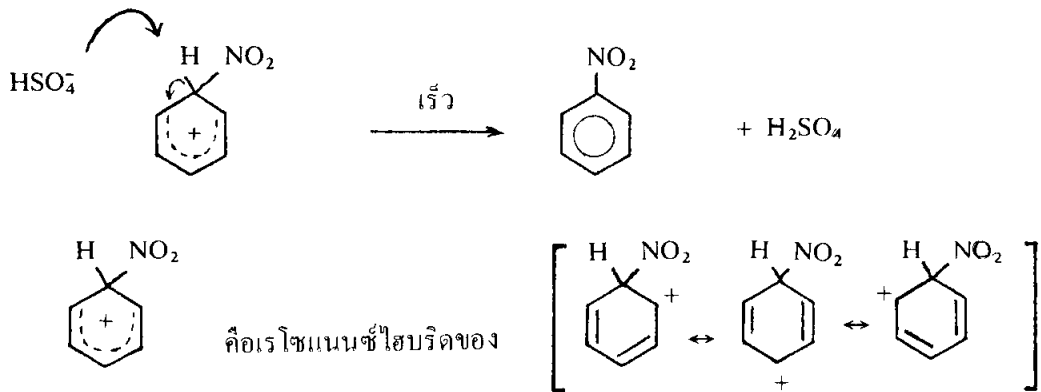


Nitronium ion

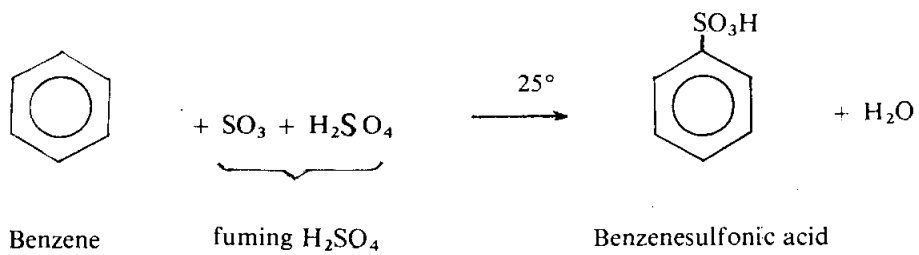
ขั้นที่ 2 ในโตรเนียมไอออน, NO_2^+ เข้าไปที่วงเบนซีน



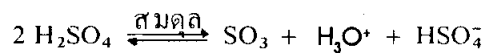
ขั้นที่ 3 มีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว ได้ไนโตรเบนซีน



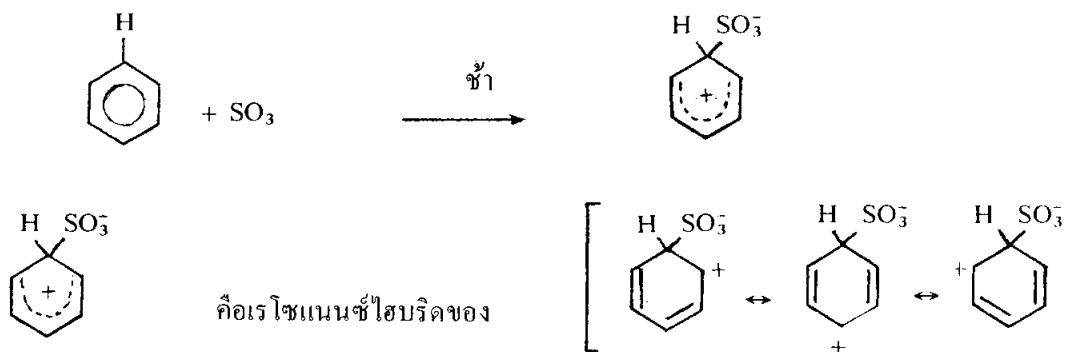
1.3 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก (Sulfonation) เบนซีนทำปฏิกิริยากับ fuming sulfuric acid ซึ่งเป็นกรดซัลฟูริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) อยู่ด้วยที่อุณหภูมิประมาณ 25° (หรืออาจจะใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นก็ได้แต่ปฏิกิริยาเกิดช้า) จะได้ benzenesulfonic acid



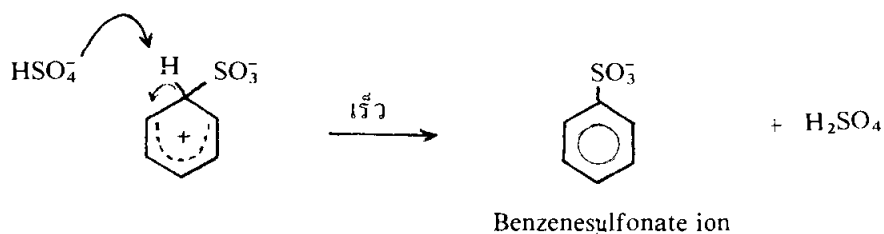
กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้
ขั้นที่ 1 เกิดอิเล็กโตรไฟล์, SO_3



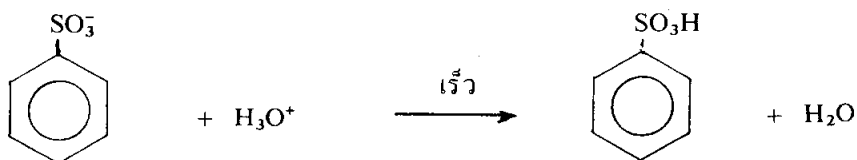
ขั้นที่ 2 SO_3 เข้าไปที่วงเบนซีน



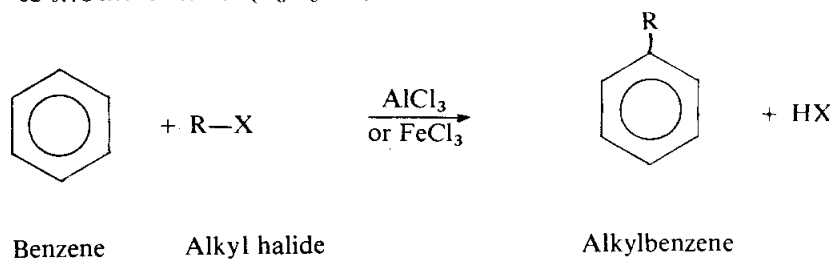
ขั้นที่ 3 มีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว ได้ benzenesulfonate ion



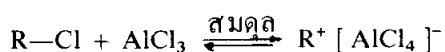
ซึ่งจะรับโปรตอนได้เป็น benzenesulfonic acid



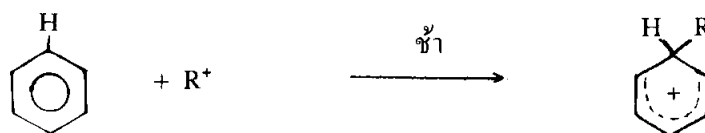
1.4 ปฏิกิริยา Friedel - Crafts alkylation เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่แอลคิลโดยให้เบนซีนทำปฏิกิริยากับอัลคิลเฮไลด์ และมีกรดลิวอิสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น AlCl_3 , FeBr_3 จะได้อัลคิลเบนซีน ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$)



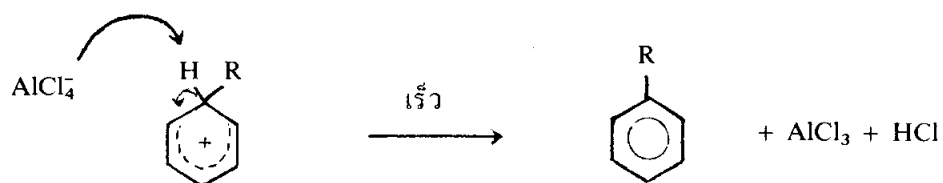
กลไกของปฏิกิริยาเมื่อใช้อัลคิลคลอไรด์จะเกิดดังนี้
 ขั้นที่ 1 เกิดคาร์โบแคทไอออน, R^+ ซึ่งเป็นอิเล็กโตรไฟล์



ขั้นที่ 2 R^+ เข้าไปที่วงเบนซีน

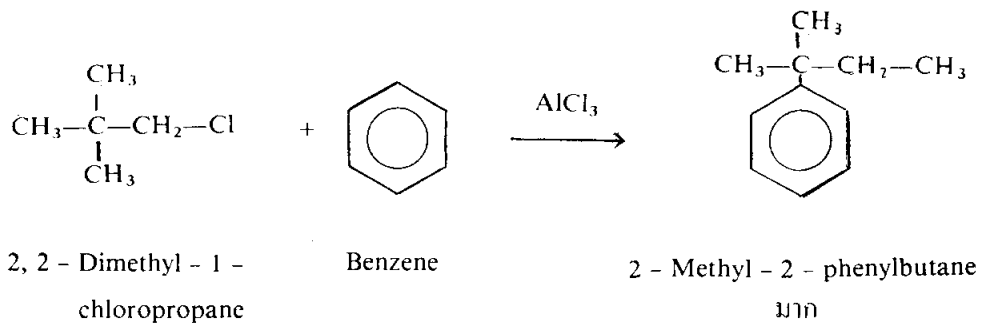


ขั้นที่ 3 จะมีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว เกิดอัลคิลเบนซีน

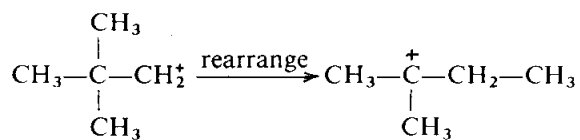


ชนิดของอัลคิลเฮไลด์ที่ใช้ ใช้ได้ทั้ง 1° , 2° และ 3° อัลคิลเฮไลด์โดยเกิดคาร์โบแคทไอออนขึ้นเช่นกัน แต่ถ้าหมู่แอลคิลเป็นหมู่ใหญ่ ๆ คาร์โบแคทไอออนที่ได้อาจจะเกิดการจับตัวใหม่เพื่อให้ได้คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรกว่า

ตัวอย่าง

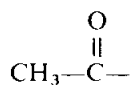


ทั้งนี้เพราะในกลไกขั้นที่เกิดคาร์โบแคทไอออนขั้นนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่เพื่อให้ได้คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรกว่า มีการย้ายที่ของหมู่เมทิล, CH₃-



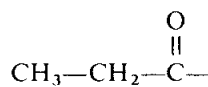
สำหรับพวกเฮลิโกลด์ (aryl halide) คือสารประกอบอะโรเมติกเฮลิโกลด์และพวกไวนิลเฮลิโกลด์ (vinyl halide) จะไม่เกิดปฏิกิริยาเพราะไม่สามารถเกิดคาร์โบแคทไอออนได้

1.5 ปฏิกิริยา Friedel - Crafts acylation เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ acyl (R-C(=O)-) โดยให้เบนซีนทำปฏิกิริยากับ acyl chloride (หรือ acid chloride) และมีกรดลิวิอัสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น AlCl₃



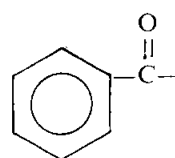
Acetyl group

(ethanoyl group)



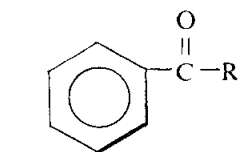
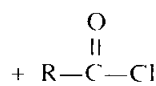
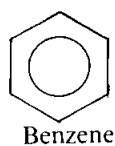
Propionyl group

(propanoyl group)



Benzoyl group

หมู่ benzoyl เป็นหมู่ aroyl แต่อย่างไรก็ตามก็ยังเรียกว่าเป็นหมู่ acyl ได้

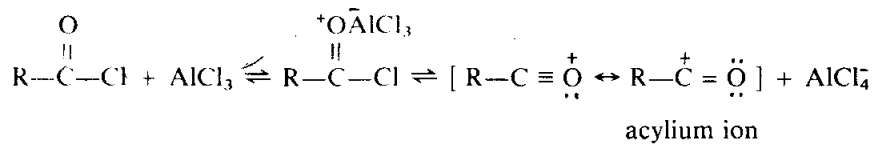


Alkyl phenyl ketone

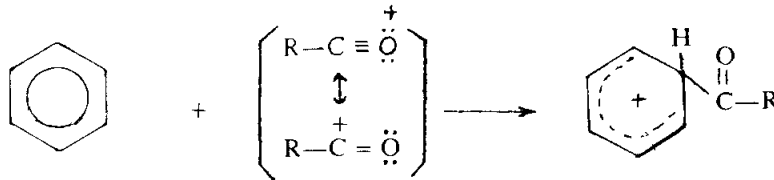


กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

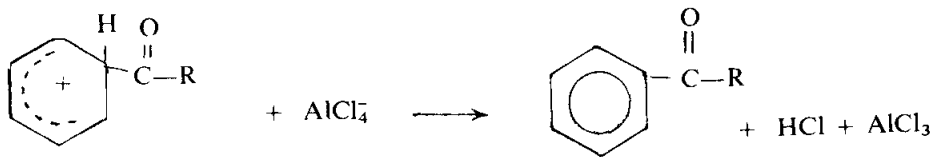
ขั้นที่ 1 เกิด acylium ion



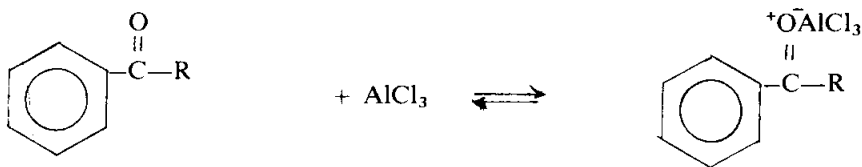
ขั้นที่ 2 acylium ion เข้าทำปฏิกิริยากับเบนซีน



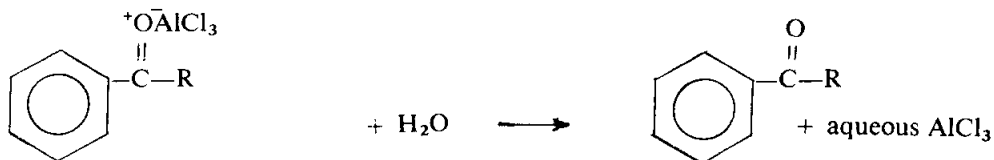
ขั้นที่ 3 ต่อมาเกิดการดึงโปรตรอนออก 1 ตัว



คีโตนที่ได้จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนอลูมิเนียมคลอไรด์

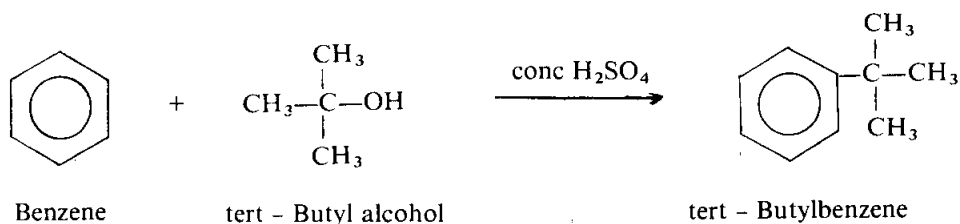


ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วจึงใส่น้ำลงไปเพื่อให้ได้คีโตนออกมา

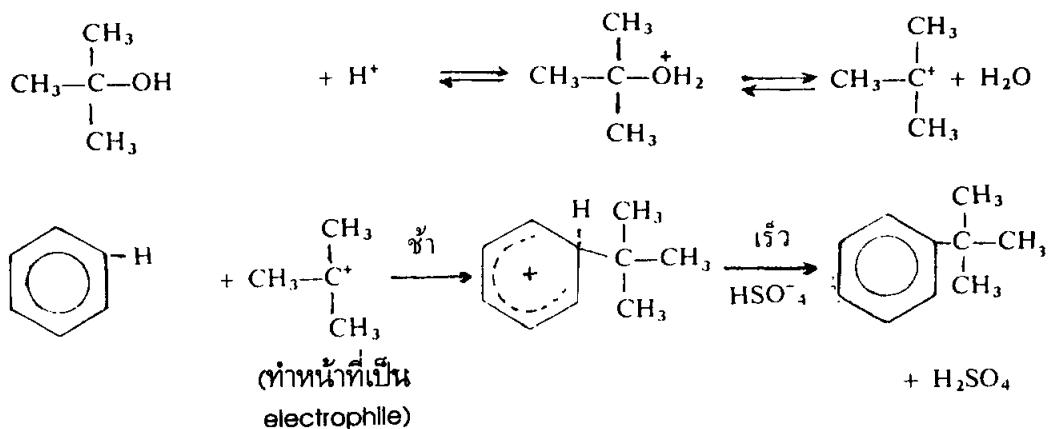


1.6 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลโดยใช้แอลกอฮอล์ (Alkylation by alcohols) เป็นปฏิกริยาระหว่างเบนซีนกับ 3° แอลกอฮอล์โดยมีกรดซัลฟูริกเข้มข้นอยู่ด้วย จะได้อัลคิลเบนซีน

ตัวอย่าง

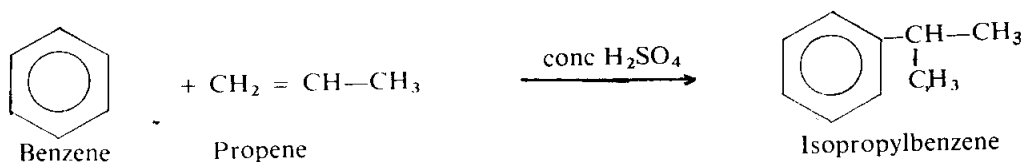


กลไกของปฏิกริยาเกิดดังนี้

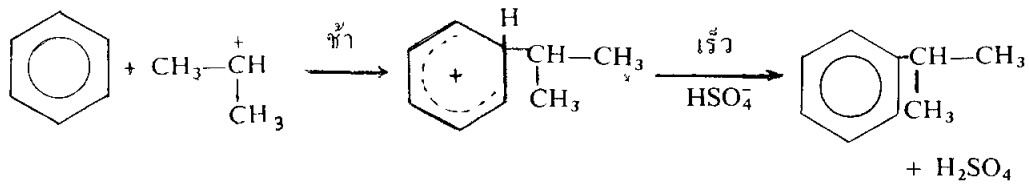
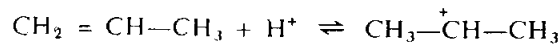


1.7 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลโดยใช้อัลคีน (Alkylation by alkenes) เป็นปฏิกริยาระหว่างอัลคีนกับเบนซีนโดยมีกรดซัลฟูริกเข้มข้นอยู่ด้วย

ตัวอย่าง

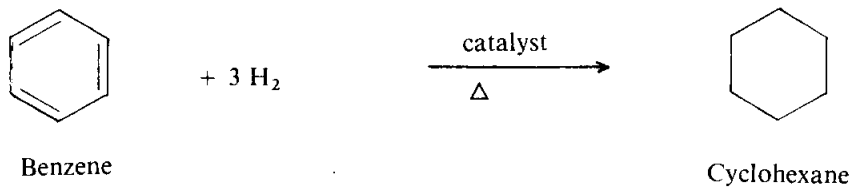


กลไกของปฏิกิริยาเกิดดังนี้

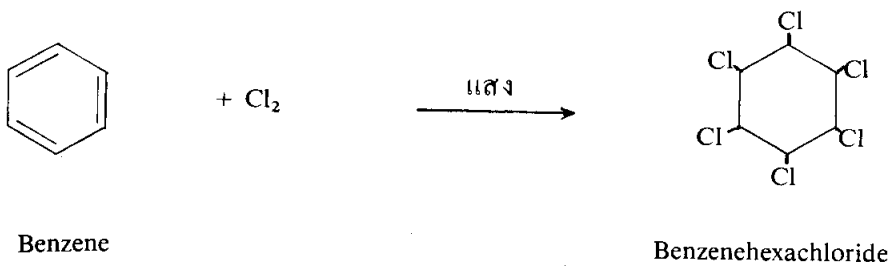


2. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (Addition reactions) ถึงแม้ว่าเบนซีนมีพันธะคู่ แต่ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าเกิดขึ้นได้ยากจะต้องใช้ภาวะที่ค่อนข้างแรงจึงจะเกิดปฏิกิริยา

2.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน (Hydrogenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Pt, Pd หรือ Ni ที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงจะได้ไซโคลเฮกเซน

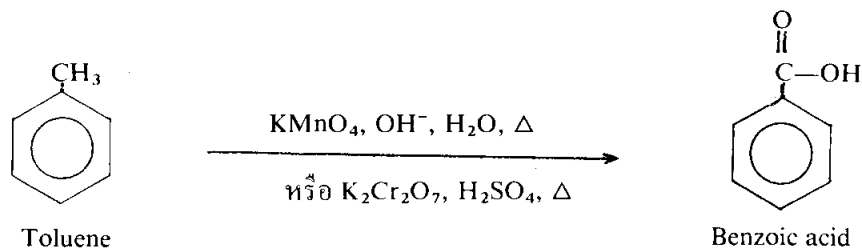


2.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มคลอรีน (Chlorination) เบนซีนทำปฏิกิริยากับคลอรีนโดยมีแสงหรือที่อุณหภูมิหรือความดันสูง คลอรีนจะเข้าไปเพิ่มที่พันธะคู่ทั้งสาม



3. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เบนซีนถูกออกซิไดส์ได้ยากมาก พวกอัลคิลเบนซีนซึ่งวงเบนซีนมีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ หมู่แอลคิลที่เกาะอยู่จะถูกออกซิไดส์ได้เป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic group, $-\text{COOH}$) แต่อย่างไรก็ตามก็ต้องใช้ภาวะที่แรง

ตัวอย่าง



7.7 ปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนในเบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่แล้ว 1 แห่ง (Disubstitution reaction)

เบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 1 แห่งเรียกว่า monosubstituted benzene ถ้ามี 2 แห่งเรียก disubstituted benzene ปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจนของเบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่แล้ว 1 แห่งด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมใดแล้วได้ disubstituted benzene เรียกว่าปฏิกิริยา disubstitution ปฏิกิริยาการแทนที่นั้นเป็นการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์เช่นกัน การที่อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าที่ตำแหน่งใดใน monosubstituted benzene นั้น มีข้อเท็จจริงที่จะต้องพิจารณา 2 ข้อ คือ

1. ตำแหน่งที่หมู่ที่สองจะเข้าเกาะที่วงเบนซีนหรือที่เรียกว่า orientation ของหมู่อะตอมที่จะเข้ามาใหม่

2. ความว่องไวของ monosubstituted benzene ต่อหมู่อะตอมที่จะเข้ามาใหม่นั้น

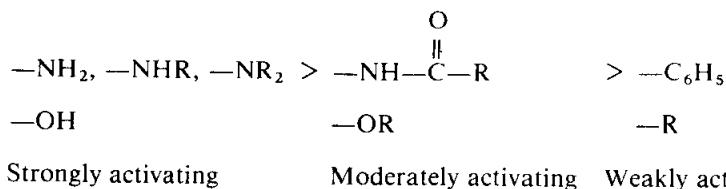
หมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมที่วงเบนซีนนั้น ถ้าทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น เรียกหมู่อะตอมเหล่านี้ว่า activating group ถ้าเป็นหมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมที่วงเบนซีน แล้วทำให้วงเบนซีนนั้นมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลงเรียกว่า deactivating group

หมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมที่วงเบนซีนนั้น ถ้าเป็นพวกที่มีผลทำให้หมู่อะตอมใหม่เข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง ortho และ para เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า ortho, para director ถ้าเป็น

พวกที่มีผลทำให้หมู่อะตอมใหม่เข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง meta เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า meta director

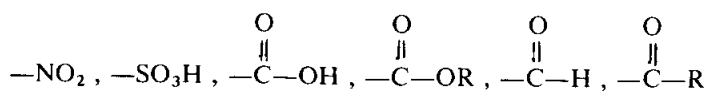
ดังนั้นจึงแบ่งประเภทของหมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมในวงเบนซีนตาม orientation และความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ดังนี้

1. Ortho, para directing และ activating group เป็นหมู่อะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น และกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง ortho และ para หมู่อะตอมเหล่านี้ได้แก่



2. Ortho, para directing และ deactivating group เป็นหมู่อะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดน้อยลง และเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง ortho และ para ได้แก่พวกเฮโลเจนคือ —F, —Cl, —Br, —I พวกนี้เป็น weakly deactivating group

3. Meta directing และ deactivating group เป็นหมู่อะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดน้อยลง และเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง meta หมู่อะตอมเหล่านี้ได้แก่



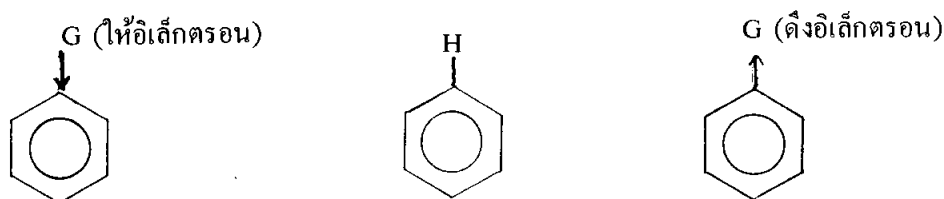
พวกนี้เป็น strongly deactivating group

ความว่องไวของเบนซีนต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์นั้นพิจารณาจาก

1. ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงเบนซีนที่สภาวะพื้น (ground state) ก่อนที่อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าไปเกาะ ถ้าวงเบนซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าไปเกาะได้ง่าย ปฏิกิริยาเกิดได้ดี

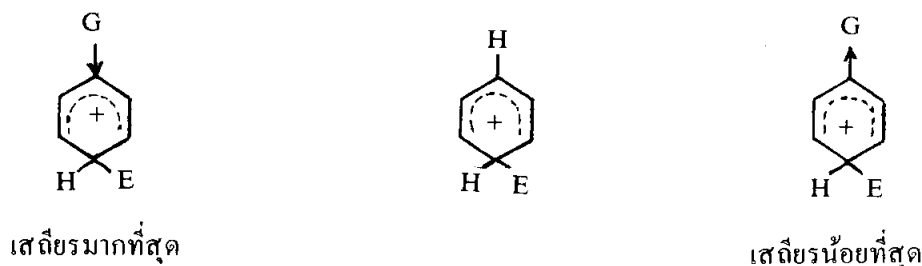
2. เสถียรภาพของคาร์โบแคทไอออนซึ่งเป็นอินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์นั้น ถ้ามีเสถียรภาพสูงปฏิกิริยาเกิดได้ดี

ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิม นั้น เป็นหมู่อะตอมที่ให้หรือดึงอิเล็กตรอน จากวงเบนซีน
 เมื่อเปรียบเทียบหมู่อะตอมที่เกาะอยู่กับวงเบนซีนที่สภาวะพื้น



ถ้า G เป็นหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนแก่วงเบนซีน จะทำให้วงเบนซีนนั้นมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง จึงว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์มากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเบนซีนเอง แต่ถ้าเป็นหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ วงเบนซีน จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลดน้อยลงจึงทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่ออิเล็กโตรไฟล์ลดน้อยลง

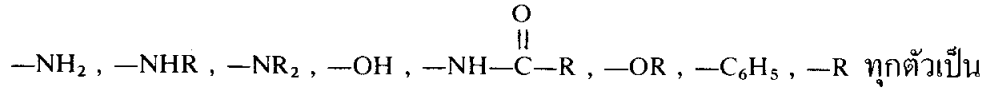
อินเตอร์มีเดียตที่ได้



จะเห็นได้ว่าเมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าไปเกาะที่วงเบนซีนแล้วได้อินเตอร์มีเดียตคาร์โบแคทไอออน หมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนจะช่วยให้คาร์โบแคทไอออนมีเสถียรภาพสูงขึ้น ดังนั้นในเมื่ออินเตอร์มีเดียตมีเสถียรภาพสูงปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว สำหรับคาร์โบแคทไอออนที่มีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่วงเบนซีนจะไม่ค่อยเสถียรจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้า

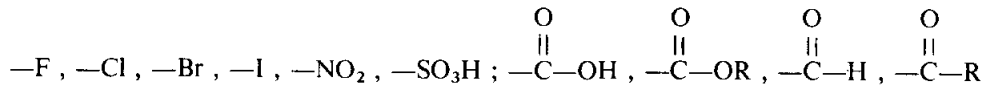
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าหมู่ะตอมที่ให้อิเล็กตรอนจะเป็นหมู่ะตอมชนิดที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกริยามากขึ้น คือเป็น activating group หมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนจะเป็นหมู่ะตอมชนิดที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกริยาลดลงคือเป็น deactivating group

หมู่ะตอมที่ให้อิเล็กตรอนได้แก่



ortho, para director

หมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนได้แก่



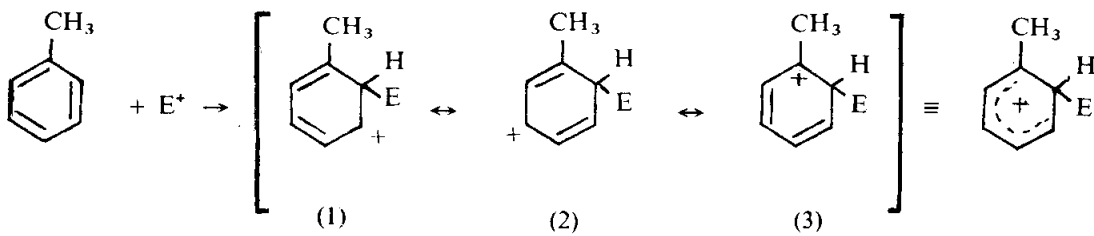
ทุกตัวเป็น meta director ยกเว้นเฮโลเจน ($-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$) ซึ่งเป็น ortho, para director
อย่างไรก็ตามเหตุผลที่ใช้อธิบายดูจากหัวข้อที่ 7.7.1-7.7.3

7.7.1 Orientation ที่เกี่ยวกับ Inductive effect

7.7.1.1 หมู่ะตอมที่เกาะอยู่เดิมเป็นหมู่อัลคิลซึ่งเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน เช่น toluene อินเตอร์มีเดียตคาร์โบแคทไอออนซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กโตรไฟล์เข้าเกาะที่ตำแหน่ง

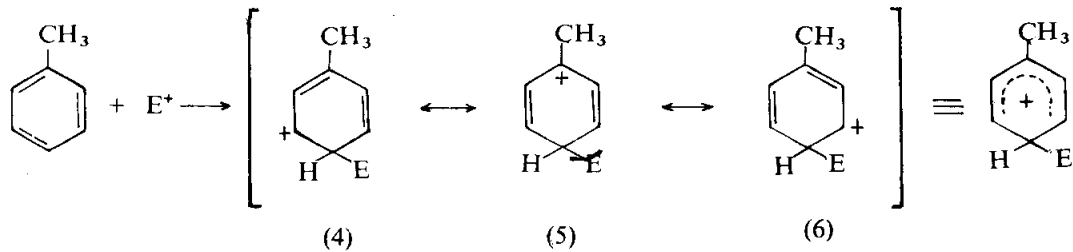
ortho, para และ meta จะเป็นดังนี้

เข้าที่ตำแหน่ง ortho



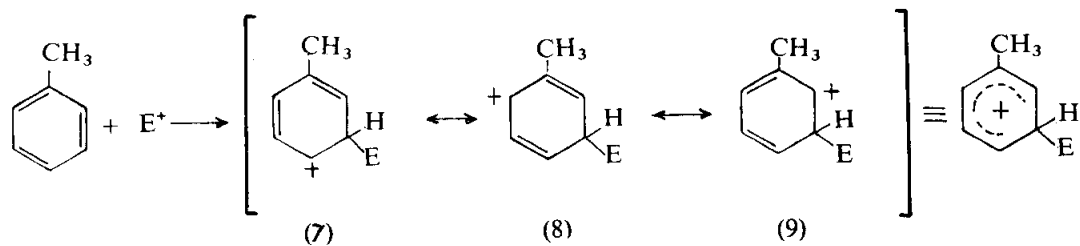
(1) และ (2) เป็น 2° คาร์โบแคทไอออน ส่วน (3) นั้นเป็น 3° คาร์โบแคทไอออน ซึ่งมีเสถียรภาพสูงกว่าและประจุบวกก็อยู่ที่คาร์บอนที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ ดังนั้นโครงสร้างเรโซแนนซ์ (3) จึงเป็นโครงสร้างที่มีส่วนร่วมมากในเรโซแนนซ์ไฮบริด จึงทำให้เรโซแนนซ์ไฮบริดมีเสถียรภาพสูงด้วย

เข้าที่ตำแหน่ง para



(4) และ (6) เป็น 2° คาร์โบแคทไอออน ส่วน (5) เป็น 3° คาร์โบแคทไอออนและคาร์บอนที่มีประจุบวกก็มีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ จึงทำให้ (5) มีเสถียรภาพสูง

เข้าที่ตำแหน่ง meta



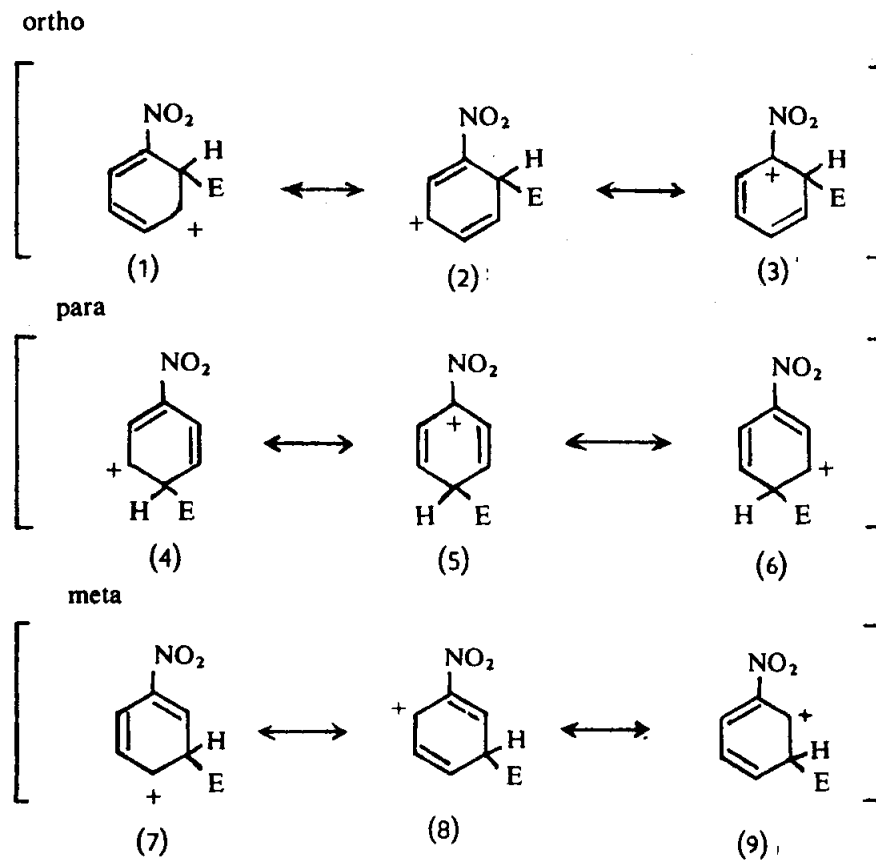
(7), (8) และ (9) ทั้งสามเป็น 2° คาร์โบแคทไอออน ไม่มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ใดเสถียรเป็นพิเศษ

ดังนั้นคาร์โบแคทไอออนที่ได้จากการที่อิเล็กโตรไฟล์เข้าที่ตำแหน่ง ortho และ para

จะมีเสถียรภาพสูงกว่าเมื่อเข้าที่ตำแหน่ง meta อิเล็กโตรไฟล์จึงเข้าไปที่ตำแหน่ง ortho และ para ได้ดีกว่าตำแหน่ง meta นั่นคือหมู่แอลคิลเป็น ortho, para director และการที่หมู่แอลคิลให้อิเล็กตรอนเข้าไปในวงเบนซีนโดย inductive effect นี้จะทำให้วงเบนซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากขึ้นทำให้วงเบนซีนว่องไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น ดังนั้นหมู่แอลคิลจึงเป็น activating group

7.7.1.2 หมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมเป็นหมู่ไนโตรซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน เช่น nitrobenzene

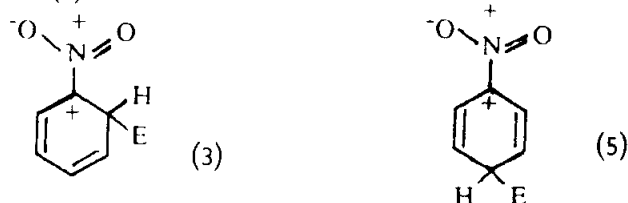
อินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าไปเกาะที่วงเบนซีนของไนโตรเบนซีนที่ตำแหน่ง ortho, para และ meta จะเป็นดังนี้



หมู่ไนโตรตั้งอิเล็กตรอนจากวงเบนซีนจะทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดน้อยลง หมู่ไนโตรจึงเป็น deactivating group

เมื่ออินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กโตรไฟล์เข้าไปที่ตำแหน่ง ortho และ para จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่ประจุบวกอยู่ที่คาร์บอนที่มีหมู่ตั้งอิเล็กตรอนเกาะอยู่ คาร์บอนที่มีประจุบวกนี้อยู่ใกล้กับประจุบวกของไนโตรเจนของหมู่ไนโตร

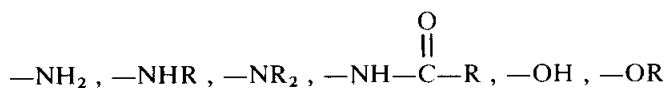
โครงสร้าง (3) และ (5)



โครงสร้างทั้งสองนี้จึงไม่เสถียร

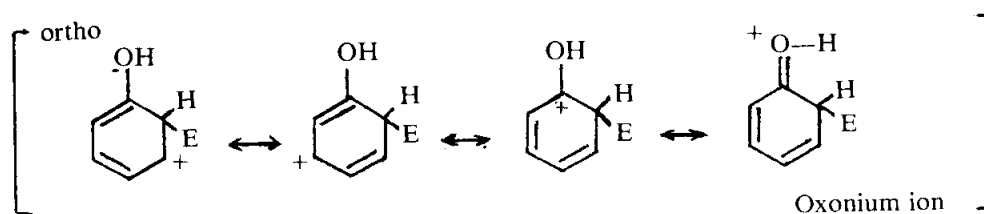
แต่เมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าไปที่ตำแหน่ง meta จะไม่มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเตอร์-มีเดียตแบบนี้เกิดขึ้น ดังนั้นอินเตอร์มีเดียตของ meta จะเสถียรกว่าของ ortho และ para นั่นคืออิเล็กโตรไฟล์จะเข้าไปที่ตำแหน่ง meta ได้ดีกว่า ortho และ para หมู่ไนโตรจึงเป็น meta director

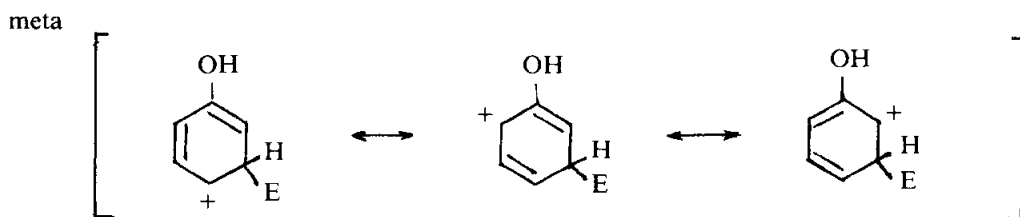
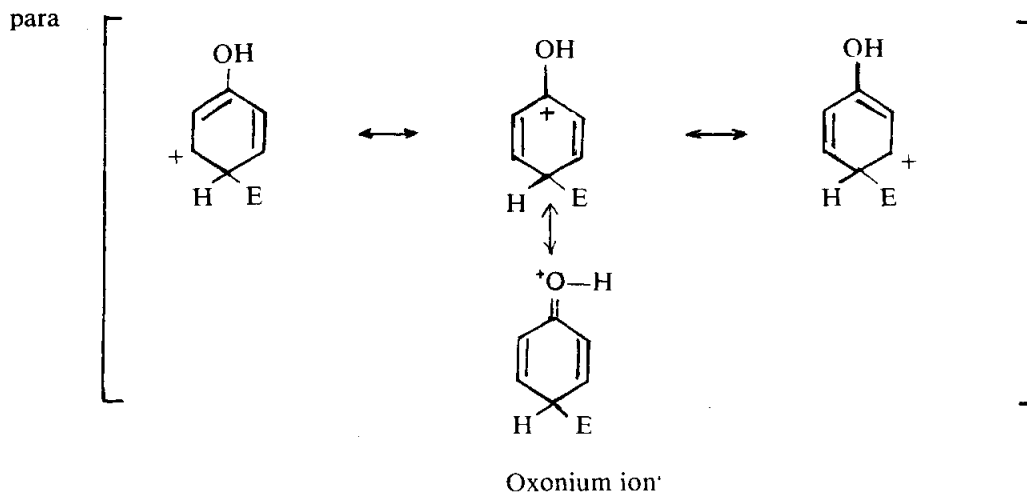
7.7.2 Orientation ที่เกี่ยวกับ Resonance effects หมู่อะตอมต่อไปนี้ เป็นหมู่อะตอมที่เป็น ortho, para directors และเป็นพวก activating group ที่แรง



มีเหตุผลอธิบายได้ดังนี้

เมื่ออินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กโตรไฟล์เข้าไปเกาะที่ตำแหน่ง ortho, para และ meta เช่นของ phenol ซึ่งมีหมู่ $-\text{OH}$ จะเป็นดังนี้



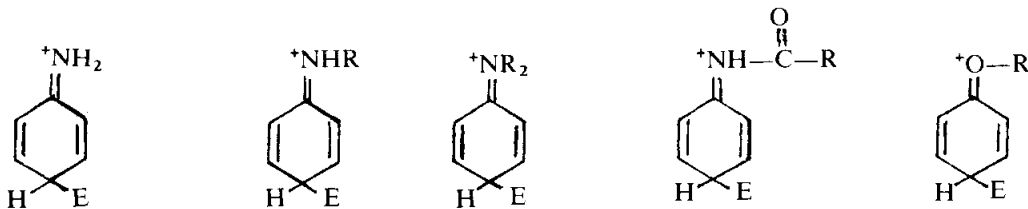


เมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าที่ตำแหน่ง ortho และ para จะได้อินเตอร์มีเดียตที่มีโครงสร้างเรโซแนนซ์เป็นออกซิเนียมไอออน (oxonium ion) เกิดขึ้นด้วย ซึ่งของ meta จะไม่มี โครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เป็นออกซิเนียมไอออนนี้มีเสถียรภาพสูงมากผิดปกติ ทั้งนี้เพราะมีการเข้าเหลื่อมซ้อนของ p - ออร์บิตลของออกซิเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับกลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนในวงเบนซีนและมีการให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจนเข้าในวงผ่านทางนี้จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงเบนซีนมากขึ้น เมื่อเกิดพันธะระหว่างออกซิเจนและคาร์บอนเพิ่มขึ้น และทุก ๆ อะตอมในโครงสร้างเรโซแนนซ์นี้มีอิเล็กตรอนในวงนอกสุดครบเช่นนี้จะทำให้โครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เป็นออกซิเนียมไอออนเสถียรมากเป็นพิเศษ ในเมื่อออกซิเนียมนี้เป็นโครงสร้างที่เป็นส่วนร่วม ฉะนั้นจะทำให้เรโซแนนซ์ไฮบริดของอินเตอร์มีเดียตของ ortho และ para เสถียรมากเช่นกัน (ดูเรื่องเรโซแนนซ์ในหัวข้อที่ 2.6) ผลเช่นนี้เรียกว่า resonance effect

ดังนั้นในเมื่อมีหมู่ -OH เกาะอยู่ที่วงเบนซีน ซึ่งออกซิเจนควรจะดึงอิเล็กตรอนจากวงเบนซีนโดย inductive effect หมู่ -OH นี้ควรจะทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวลดลง แต่หมู่ -OH กลับให้อิเล็กตรอนเข้าไปในวงเบนซีนและทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวมากขึ้น ทั้งนี้แม้ว่ามี inductive effect เกิดขึ้น แต่ resonance effect มีความสำคัญกว่าและมีผลมากกว่ามาก ฉะนั้นหมู่ -OH จึงเป็น ortho, para director และเป็นพวก activating group ที่แรง

หมู่อะตอมอื่น ๆ ก็เช่นกัน ถ้าดูโครงสร้างของเรโซแนนซ์ที่มีเสถียรภาพสูงเป็นพิเศษอันเนื่องมาจาก resonance effect

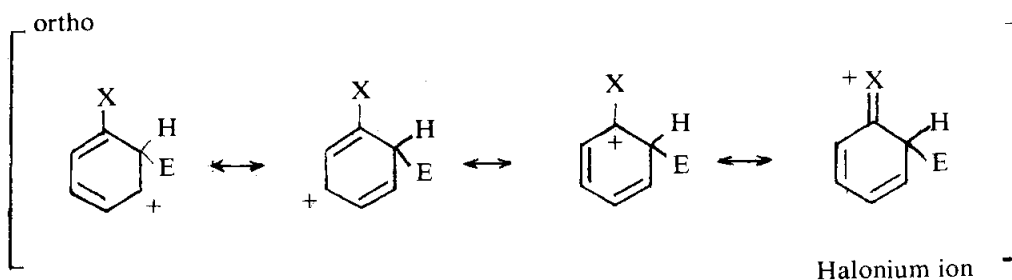
เช่นเมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าไปที่ para

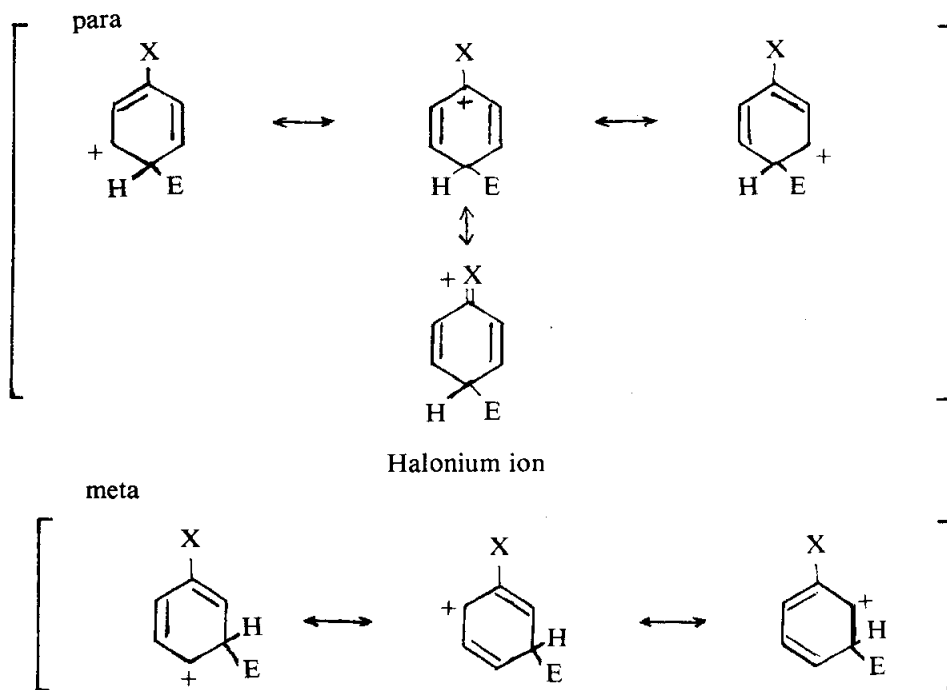


7.7.3 Orientation ของเฮลิโกลด์ เฮลิโกลด์ (aryl halide), Ar-X เป็นพวกที่มีเฮลิโกลด์เกาะอยู่ที่วงเบนซีน

ที่กล่าวว่าเฮลิโกลด์เป็นพวก ortho, para director แต่เป็น deactivating group ซึ่งเหตุผลที่อธิบายได้ดังต่อไปนี้

เมื่อควอนตัมมีเดียที่ได้ออกจากการที่อิเล็กโตรไฟล์เข้าไปที่ตำแหน่ง ortho, para และ meta จะเป็นดังนี้





จะเห็นได้ว่าเมื่ออิเล็กโตรไฟล์เข้าที่ตำแหน่ง ortho และ para จะได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเตอร์มีเดียตเป็นเฮโลเนียมไอออน (halonium ion) เกิดขึ้นด้วย เฮโลเนียมไอออนนี้เสถียรมากทั้งนี้เพราะเฮโลเจนอะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสามคู่ จึงสามารถให้อิเล็กตรอนเข้าไปในวงเบนซีนโดย resonance effect และทุก ๆ อะตอม (ยกเว้นไฮโดรเจน) มีอิเล็กตรอนครบแปด จึงทำให้เฮโลเนียมไอออนนี้เสถียรมาก ฉะนั้นเรโซแนนซ์ไฮบริดของอินเตอร์มีเดียตของ ortho และ para จะเสถียรมากกว่าของ meta นั่นคือเฮโลเจนเป็น ortho, para director ซึ่งเนื่องมาจาก resonance effect

จากการทดลองพบว่าเฮโลเจนเป็น deactivating group นั้น เป็นเพราะอะตอมของเฮโลเจนดึงอิเล็กตรอนจากวงเบนซีนโดย inductive effect ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดน้อยลงกว่าเบนซีนเอง ดังนั้นเฮโลเจนจึงเป็น deactivating group เนื่องมาจาก inductive effect

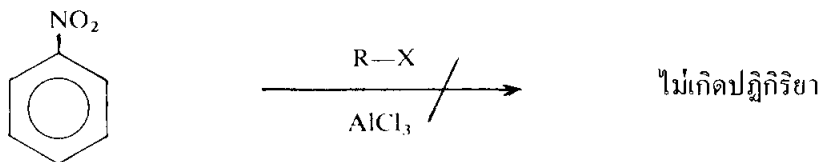
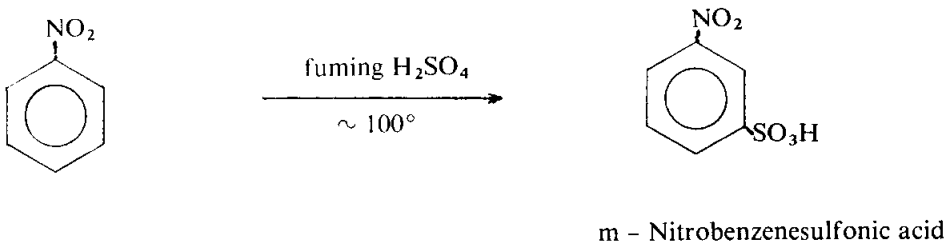
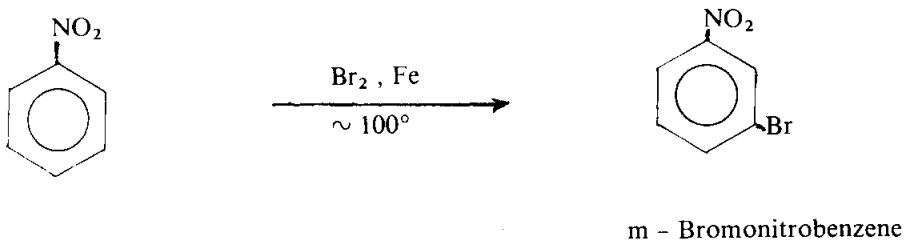
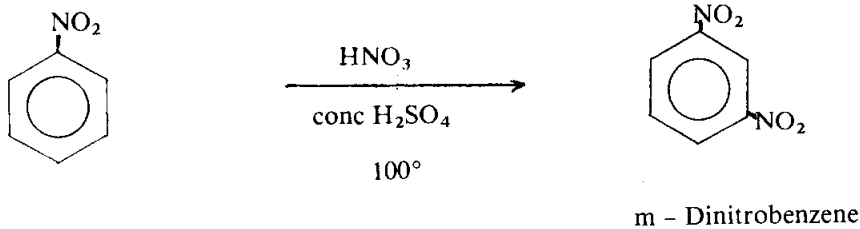
การที่เฮโลเจนเป็น ortho, para director และเป็น deactivating group ทั้งนี้เพราะ inductive effect และ resonance effect มีผลต่อปฏิกิริยาพอ ๆ กัน ซึ่งผิดกับหมู่ $-OH$, $-NH_2$

ฯลฯ ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 7.7.2 นั้น resonance effect มีผลเหนือกว่า inductive effect จึงเป็น ortho, para director และ activating group

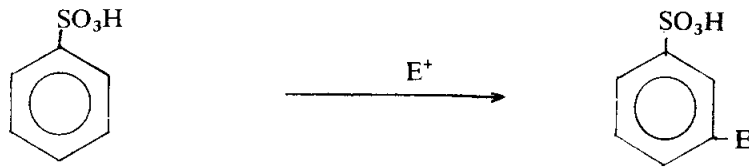
7.8 ตัวอย่างของปฏิกิริยา disubstitution

7.8.1 ปฏิกิริยาของสารประกอบไนโตร (Nitro compounds)

หมู่ไนโตร (-NO₂) เป็น meta director ซึ่งเป็นหมู่ที่กำหนดให้หมู่ที่สองเข้าที่ตำแหน่ง meta และเป็นหมู่ที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง ฉะนั้นในปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์จึงต้องใช้ภาวะที่ค่อนข้างแรง เช่น

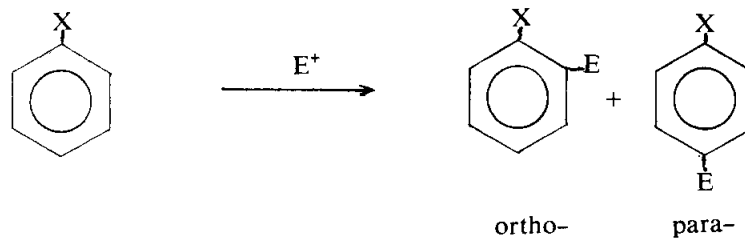


7.8.2 ปฏิกิริยาของ benzenesulfonic acids สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ $-NO_2$, $-X$ และ $-SO_3H$ ได้ และเข้าไปแทนที่ตำแหน่ง meta แต่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา Friedel - Crafts ได้



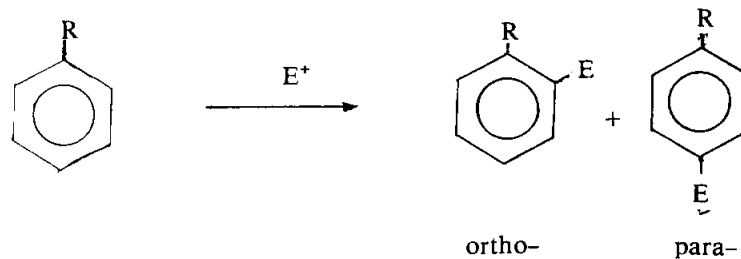
E^+ ได้แก่ $-NO_2$, $-X$, $-SO_3H$ เท่านั้น

7.8.3 ปฏิกิริยาของอริลแฮไลด์หรือเฮโลเบนซีน อริลแฮไลด์หรือเฮโลเบนซีนสามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ $-NO_2$, $-X$, $-SO_3H$ และ $-R$ ได้ และเข้าไปแทนที่ตำแหน่ง ortho และ para



E^+ ได้แก่ $-NO_2$, $-X$, $-SO_3H$ และ $-R$

7.8.4 ปฏิกิริยาของอัลคิลเบนซีน อัลคิลเบนซีนว่องไวต่อปฏิกิริยากว่าเบนซีน หมู่อัลคิลเป็น ortho, para director ในปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์



E⁺ ได้แก่ -NO₂, -SO₃H, -X

7.9 ปฏิกริยาที่หมู่อัลคิลของอัลคิลเบนซีน

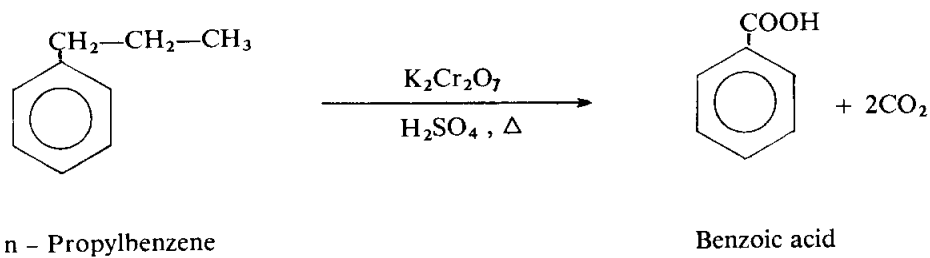
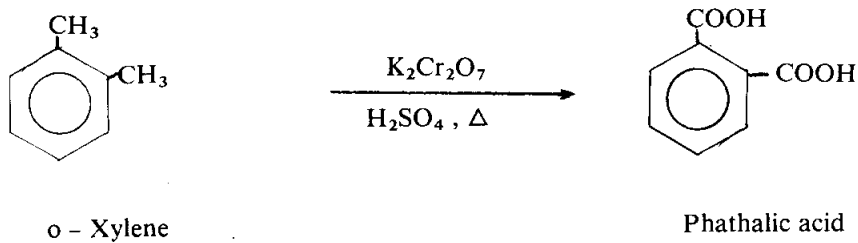
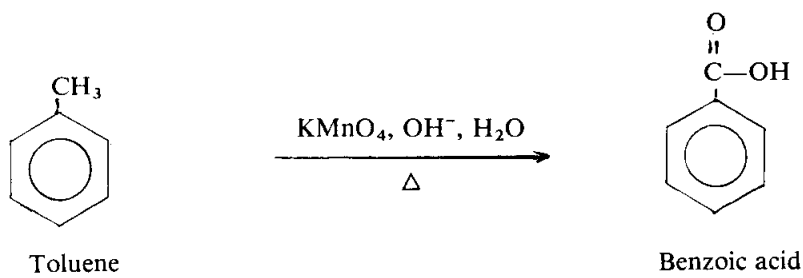
7.9.1 ปฏิกริยาออกซิเดชัน อัลคิลเบนซีนซึ่งมีหมู่อัลคิลเกาะอยู่กับวงเบนซีนนั้นสามารถถูกออกซิไดส์ด้วยการละลายโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในด่าง หรือกรดโครมิก (H₂CrO₄) ซึ่งได้จากปฏิกริยาของโปแตสเซียมไดโครเมตกับกรดซัลฟูริก

ภาวะที่ใช้จะต้องใช้อุณหภูมิสูงโดยการให้ความร้อน

หมู่อัลคิลไม่ว่าจะมีกี่หมู่หรือไม่ว่าจะมีจำนวนคาร์บอนเท่าใด จะถูกออกซิไดส์

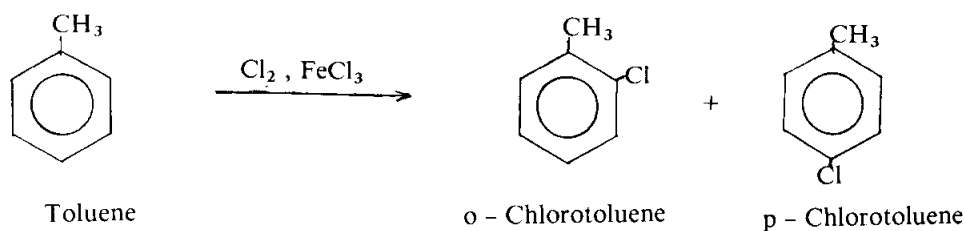
ได้หมู่กรดคาร์บอกซิลิก (-COOH หรือเขียนเป็น $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$)

ตัวอย่าง

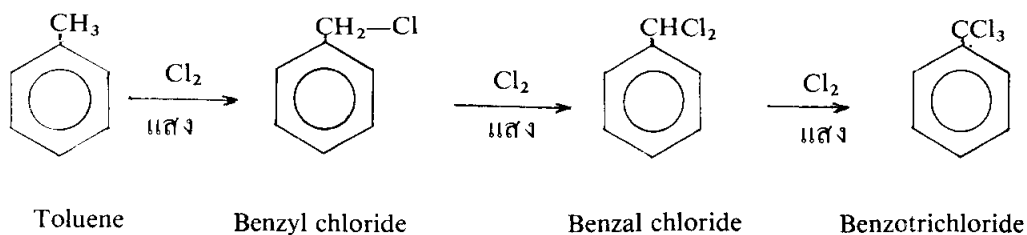


7.9.2 ปฏิิกายการแทนที่ด้วยไฮโดรเจนที่หมู่อัลคิล การที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่ที่วงเบนซีน ปฏิิกายการแทนที่ด้วยไฮโดรเจนอาจจะเกิดได้ทั้งที่หมู่อัลคิลและที่วงเบนซีนทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ เช่น

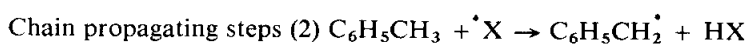
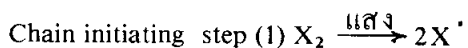
toluene ทำปฏิิกายกับคลอรีนโดยมีเฟอร์ริกคลอไรด์จะเกิดปฏิิกายการแทนที่ที่วงเบนซีน



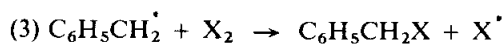
แต่ถ้าทำปฏิิกายกับคลอรีนโดยมีแสงหรือความร้อน จะเกิดปฏิิกายการแทนที่ที่หมู่ -CH₃ ยิ่งถ้าใช้คลอรีนมากเกินไป ไฮโดรเจนของหมู่ -CH₃ จะถูกแทนที่จนหมด



กลไกของปฏิิกายการแทนที่ไฮโดรเจนที่หมู่อัลคิลเกิดแบบฟรีแรดิคัลดังนี้



Benzyl radical



Benzyl halide

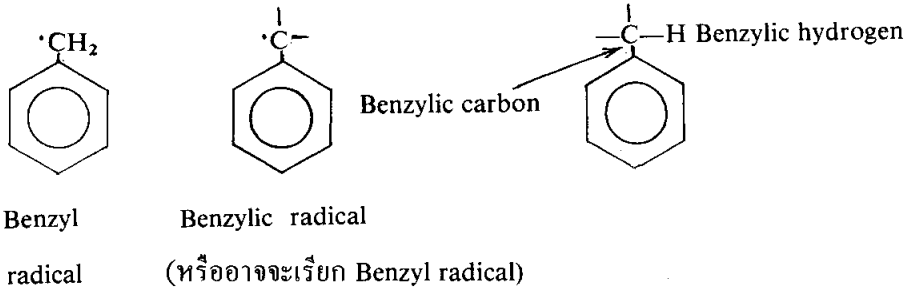
ปฏิิกายขั้นที่ (2) และ (3) เกิดซ้ำ ๆ ต่อกันเรื่อย ๆ จนถึงขั้นสิ้นสุดของปฏิิกาย

(chain terminating step)

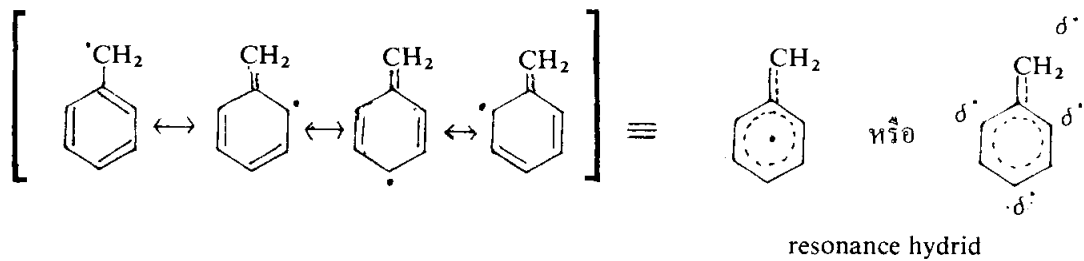
เมื่อตั้งไฮโดรเจนออกจากหมู่ -CH₃ ของโทลูอีนจะได้ benzyl radical ซึ่งบางทีเรียก

benzylic radical

benzylic radical ใช้เรียกเรดิคัลใด ๆ ที่ α - คาร์บอนของโซ่แขนงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ที่ α - คาร์บอนนี้เรียกว่า benzylic carbon และไฮโดรเจนที่ α - คาร์บอนเรียกว่า benzylic hydrogen

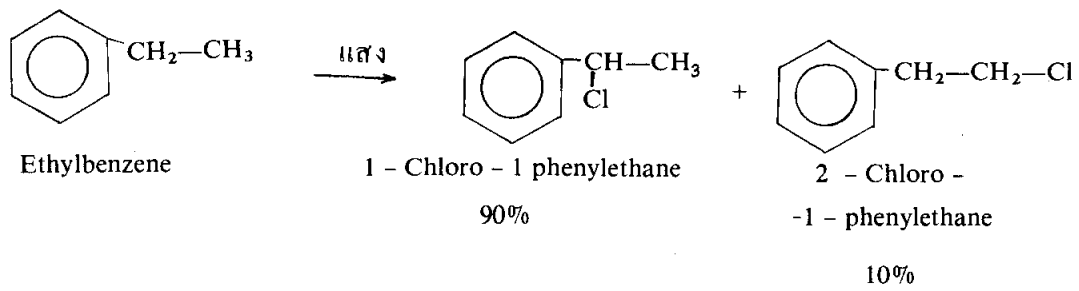


เบนซิลเรดิคัลมีเสถียรภาพสูง ทั้งนี้เนื่องจากการดีโลคัลไลซ์ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวของ p - ออร์บิทัลกับกลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนของวงเบนซีน จะได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ดังต่อไปนี้

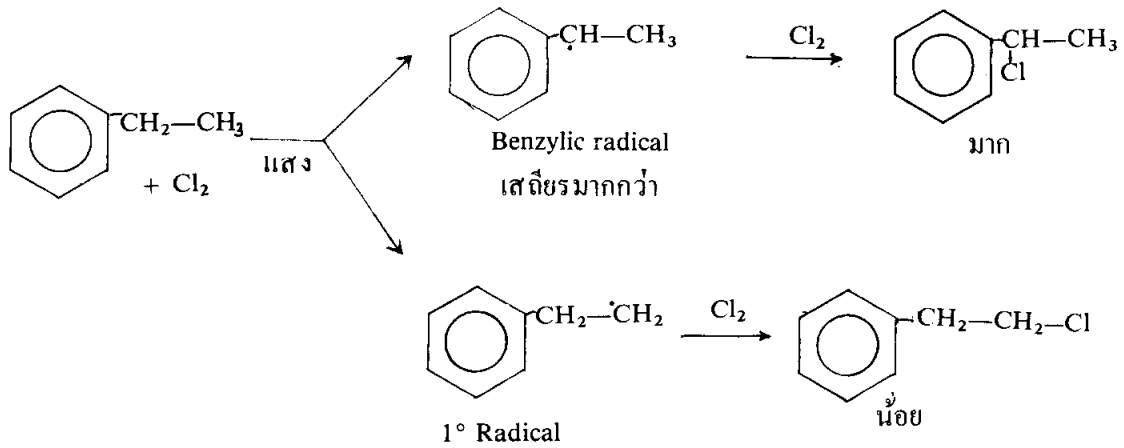


โครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งสี่มีเสถียรภาพพอ ๆ กันจึงทำให้เรโซแนนซ์ไฮบริดมีเสถียรภาพสูง นั่นคือเสถียรภาพของเบนซิลเรดิคัลเนื่องมาจาก resonance stabilization นั่นเอง

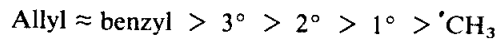
ถ้าอัลคิลเบนซีนมีหมู่อัลคิลที่จำนวนคาร์บอนมากขึ้น เฮโลเจนมักจะเข้าแทนที่ไฮโดรเจนที่ α - คาร์บอน ทั้งนี้เพราะกลไกปฏิกิริยาเกิดเบนซิลิกเรดิคัลที่มีเสถียรภาพสูง ตัวอย่าง



เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดแบบฟรีเรดิคัลดังนี้



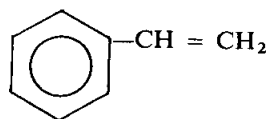
ลำดับเสถียรภาพของเรดิคัลจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้



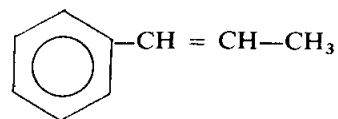
7.10 อัลคีนีลเบนซีน (Alkenylbenzene)

ไฮโดรคาร์บอนที่เกาะอยู่กับวงเบนซีนนั้นเป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัวคือมีพันธะคู่ C = C อยู่ด้วย

ตัวอย่าง

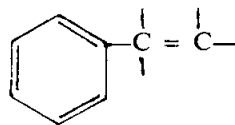


Styrene



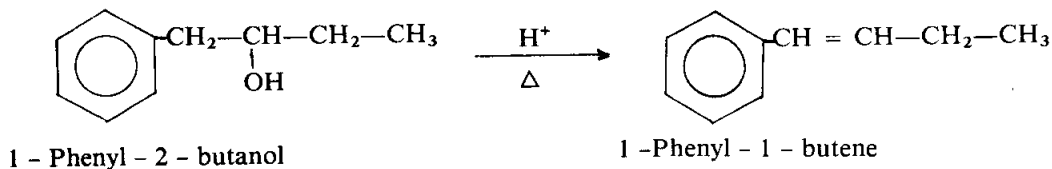
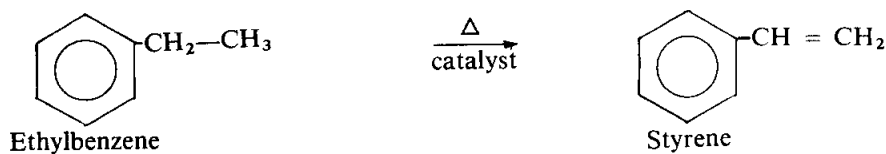
1 - Phenylpropene

จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นได้ว่าโครงสร้างมีพันธะคู่ที่โซ่แขนงและที่วงเบนซีนเป็นแบบคอนจูเกต คือพันธะคู่อยู่สลับกับพันธะเดี่ยว



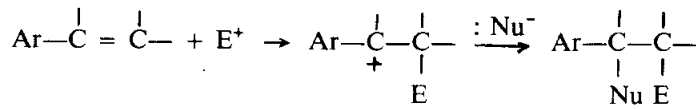
ดังนั้นจะมีการดีโลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กตรอนระหว่างพันธะคู่ที่อยู่นอกวงเบนซีนกับในวงเบนซีน จึงทำให้โครงสร้างนี้มีเสถียรภาพสูง ดังนั้นในการเตรียมอัลคีนีลเบนซีนจากปฏิกิริยาขจัดออก มักจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างดังกล่าว

ตัวอย่าง



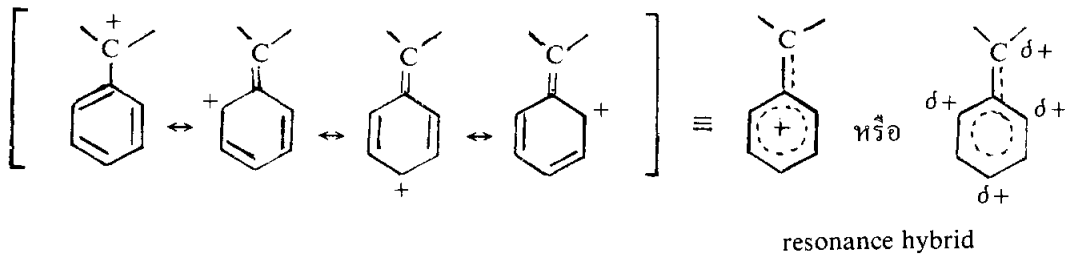
ปฏิกิริยาของอัลคีนีลเบนซีนมักจะเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าที่พันธะคู่ $\text{C} = \text{C}$ นอกวงเบนซีน ซึ่งปฏิกิริยาการเพิ่มมีทั้งแบบฟรีแรดิคัลและแบบไอออนแล้วแต่ภาวะและตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่ใช้

1. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าแบบไอออนิก (Ionic addition) เมื่ออัลคีนีลทำปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยา Nu - E (เป็น unsymmetrical reagent) จะเกิดการเพิ่มเข้าดังนี้

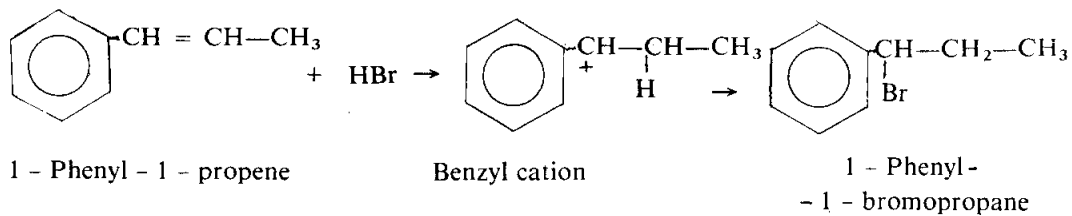


Benzyl cation

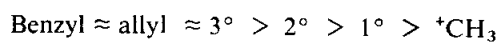
จะเห็นได้ว่ากลไกที่เกิดขึ้นเกิดผ่านเบนซิลแคทไอออนซึ่งมีเสถียรภาพสูง ทั้งนี้เพราะคาร์บอนที่มีประจุบวกมี p - ออร์บิทัลที่ว่างสามารถที่จะรับอิเล็กตรอนจากกลุ่มหมอก π - อิเล็กตรอนในวงโดยการดีโลคัลไลซ์ของ π - อิเล็กตรอน ซึ่งจะได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ดังนี้



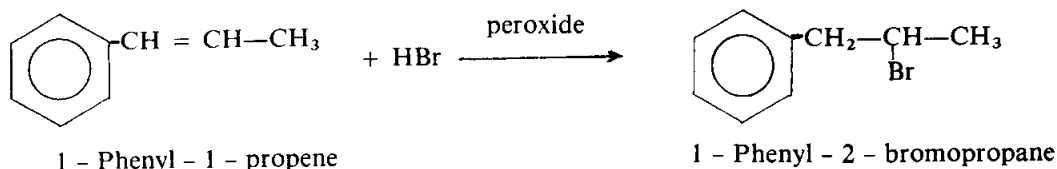
นั่นคือเบนซิลแคทไอออนเสถียรมากเพราะมี resonance stabilization ตัวอย่าง



ลำดับเสถียรภาพของคาร์โบแคทไอออนจากมากไปหาน้อยเป็นดังนี้

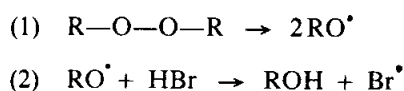


2. ปฏิกริยาการเพิ่มเข้าแบบฟรีแรดิคัล (Free radical addition) เช่น ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) โดยมีเปอร์ออกไซด์ด้วย

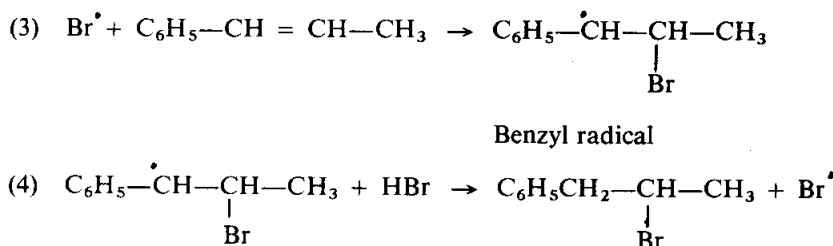


กลไกของปฏิกิริยาเกิดดังนี้

chain initiating step



Chain propagating steps



ปฏิกิริยาขั้นที่ (3) และ (4) เกิดซ้ำ ๆ จนถึงขั้นปฏิกิริยาสิ้นสุด

จะเห็นได้ว่ากลไกเกิดผ่านเบนซิลเรดิคัล ผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่างจากปฏิกิริยาที่ไม่มีเปอร์ออกไซด์

7.11 สารประกอบที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีนมากกว่า 2 แห่ง (Polysubstituted benzene)

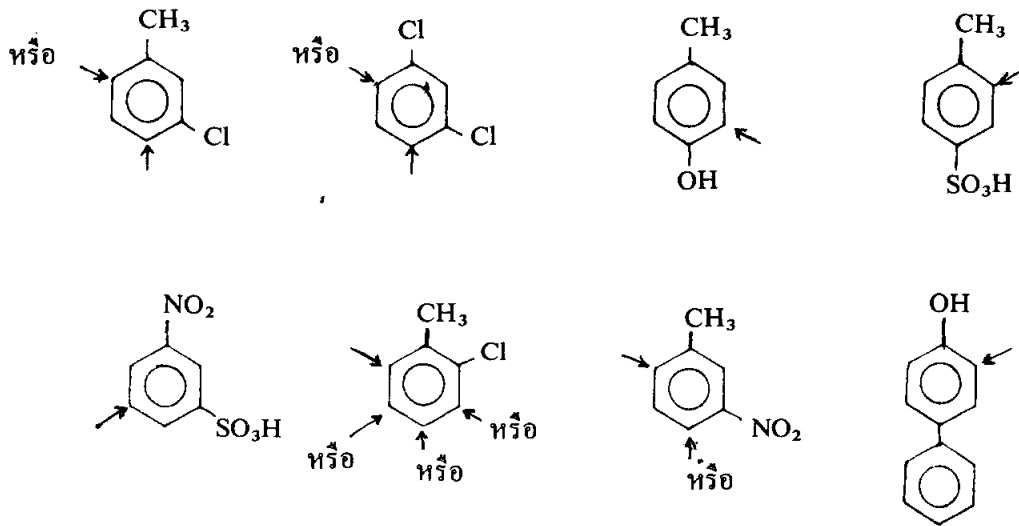
ในการเตรียมสารประกอบพวกนี้จะต้องคำนึงถึง orientation และผลที่มีต่อความว่องไวในปฏิกิริยาของหมู่เดิมที่เกาะที่วงเบนซีน

ในกรณีที่หมู่เดิมสองหมู่มี activating power ไม่เท่ากัน หมู่ที่มี activating power มากกว่าจะเป็นหมู่ที่กำหนดตำแหน่งของหมู่ใหม่ที่จะเข้ามาเกาะ

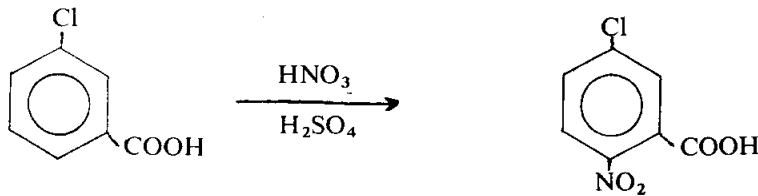
อย่างไรก็ตามจะต้องคำนึงถึงผลของความกะกะของหมู่อะตอม (steric effects) ด้วย เช่น ถ้าหมู่เดิมสองหมู่อยู่ในตำแหน่ง meta หมู่ใหม่จะไม่เข้าไปที่ตำแหน่งระหว่างหมู่ meta สองหมู่นั้นถ้ามีตำแหน่งอื่นที่ว่างอยู่

ตัวอย่าง

ตำแหน่งที่ถูกครีซจะเป็นตำแหน่งที่หมู่ที่สามเข้าไปเกาะ

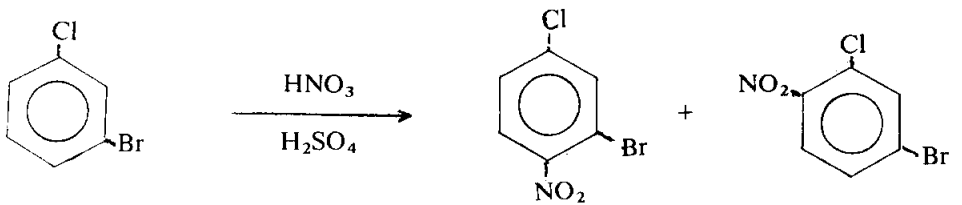


ดังนั้นจึงสามารถจะเขียนผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาได้ว่าควรจะได้ผลิตภัณฑ์อะไรเป็นส่วนใหญ่
ตัวอย่าง



m - Chlorobenzoic acid

5 - Chloro - 2 - nitrobenzoic acid



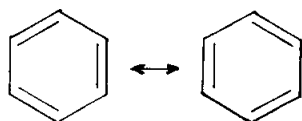
m - Bromo - chlorobenzene

2 - Bromo - 4 - chloronitrobenzene

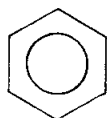
4 - Bromo - 2 - chloronitrobenzene

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

1. สารประกอบอะโรเมติกคือสารประกอบพวกที่มีอะตอมของคาร์บอนต่อกันเป็นวง มีจำนวน π - อิเล็กตรอนเป็น $4n+2$ ซึ่งดีโลคัลไลส์รอบวง โครงสร้างของโมเลกุลเบนซีนหรือใกล้เคียงเบนซีน คาร์บอนอะตอมในวงมักจะเป็น sp^2 - ไฮบริไดซ์-คาร์บอนอะตอม สารประกอบอะโรเมติกอาจจะเป็นพวกที่มีวงเบนซีน (benzenoid) หรือไม่มีวงเบนซีน (nonbenzenoid) ทั้งนี้รวมทั้งสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกด้วย (ดูหัวข้อที่ 7.2)
2. เบนซีน C_6H_6 ซึ่งคาร์บอนเป็น sp^2 - ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม มีจำนวน π - อิเล็กตรอน = 6 ซึ่งดีโลคัลไลส์รอบวงของเบนซีน โมเลกุลเบนซีน มีเสถียรภาพสูง เพราะมีพลังงานเรโซแนนซ์ โครงสร้างเรโซแนนซ์เขียนได้ 2 แบบคือ

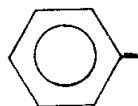


เรโซแนนซ์ไฮบริดคือ

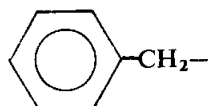


3. การเรียกชื่อ
 1. พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 1 แห่ง ดูหัวข้อที่ 7.3.1

หมู่ phenyl คือ C_6H_5- หรือ



หมู่ benzyl คือ $C_6H_5-CH_2-$ หรือ



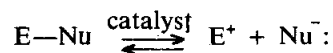
2. พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีน 2 แห่ง ดูหัวข้อที่ 7.3.2
 3. พวกที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีนมากกว่า 2 แห่ง ดูหัวข้อที่ 7.3.3

4. การเรียกชื่อวิธีเฉพาะสำหรับสารประกอบที่มีวงเบนซีน ดูหัวข้อที่ 7.3.4
 4. อะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่โมเลกุลจะเป็นชนิดไม่มีขั้วและไม่ละลายในน้ำ แต่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว เมื่อจำนวนคาร์บอนสูงขึ้น จะมีค่าจุดเดือดสูงขึ้น

แหล่งธรรมชาติของอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนคือปิโตรเลียมและถ่านหิน

5. สารประกอบอะโรเมติกมักจะเกิดปฏิกิริยาแทนที่เป็นส่วนใหญ่ ไม่ค่อยเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าทั้ง ๆ ที่มีพันธะคู่ $C = C$ ทั้งนี้เพราะมี resonance stabilization มักจะถูกออกซิไดส์หรือรีดิวส์ได้ยาก
 6. ปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรเมติก เช่น เบนซีน ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic aromatic substitution) กลไกของปฏิกิริยาเกิดทั่วไปดังนี้

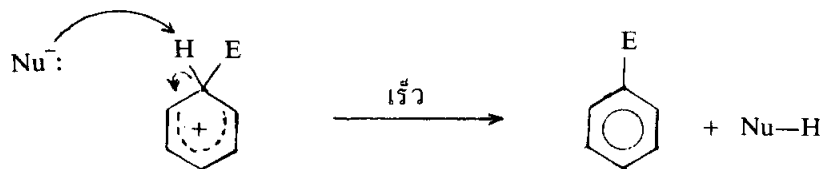
ขั้นที่ 1 เกิดอิเล็กโตรไฟล์



ขั้นที่ 2 อิเล็กโตรไฟล์เข้าไปที่วงเบนซีน ขั้นนี้เกิดช้า

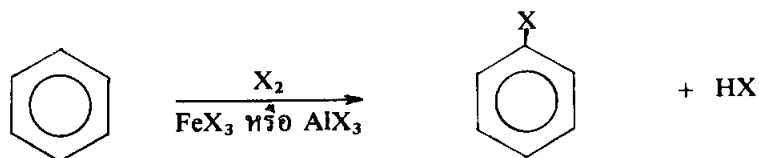


ขั้นที่ 3 มีการดึงโปรตอนออก 1 ตัว ขั้นนี้เกิดเร็ว



ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโดรเจน 1 อะตอมในวงเบนซีน ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้สารประกอบที่วงเบนซีนมีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ 1 แห่ง (monosubstitution benzene) ปฏิกิริยานี้เรียกว่า monosubstitution reaction

1. การแทนที่ด้วยเฮโลเจน (Halogenation)

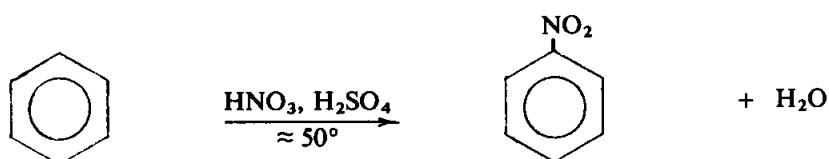


Halobenzene

X₂ ได้แก่ Cl₂, Br₂

กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.1

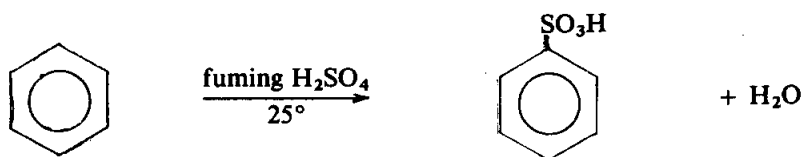
2. การแทนที่ด้วยหมู่ไนโตร (Nitration)



Nitrobenzene

กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.2

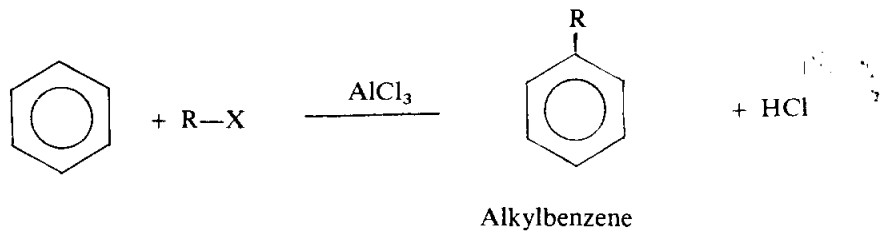
3. การแทนที่ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก (sulfonation)



Benzenesulfonic acid

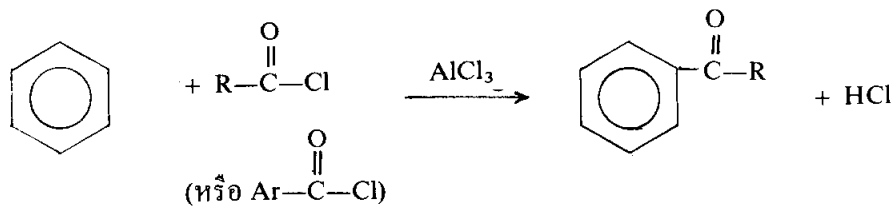
กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.3

4. Friedel - Crafts alkylation



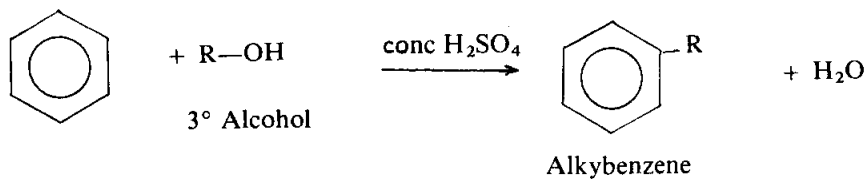
กลไกของปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.4

5. Friedel - Crafts acylation



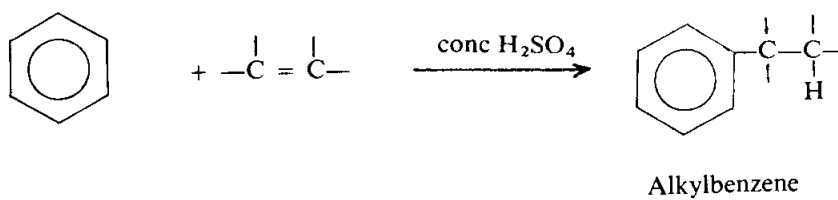
กลไกของปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.5

6. การแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลด้วยแอลกอฮอล์



กลไกของปฏิกิริยา ดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.6

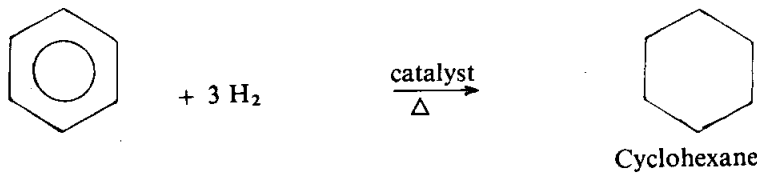
7. การแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลโดยใช้อัลคีน



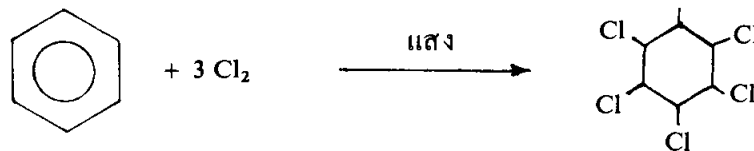
กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.7

7. ปฏิกิริยาอื่น ๆ ของเบนซีน

1. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (ดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 2.1-2.3)



Cyclohexane

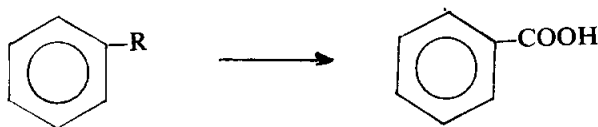


Benzenehexachloride

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เบนซีนถูกออกซิไดส์ยาก

อัลคิลเบนซีนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ โดยที่หมู่อัลคิลถูกออกซิไดส์ได้ หมู่ -COOH ไม่ว่าหมู่อัลคิลจะมีจำนวนคาร์บอนเท่าใด และถ้ามีหลายหมู่ก็จะถูกออกซิไดส์ทุกหมู่

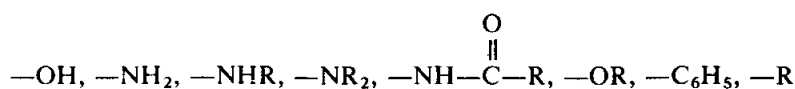


8. ในปฏิกิริยา disubstitution reaction อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าไปที่ตำแหน่งใดในวงเบนซีน จะต้องพิจารณา

1. ตำแหน่งของหมู่ที่สองที่จะเข้ามาเกาะที่วงเบนซีน (orientation ของหมู่อะตอมที่จะเข้ามาใหม่)

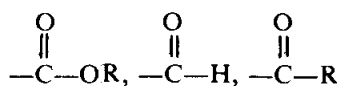
2. ความว่องไวของ monosubstituted benzene ต่อหมู่อะตอมที่จะเข้ามาใหม่
จึงแบ่งประเภทของหมู่อะตอมที่เกาะอยู่เดิมในวงเบนซีนตาม orientation และ ความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ดังนี้

1. Ortho, para directing และ activating group ได้แก่

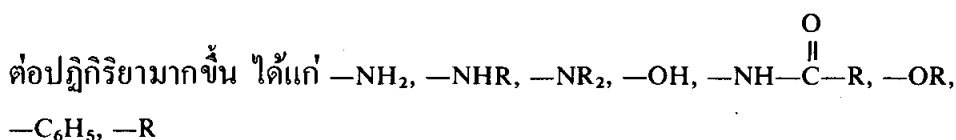


2. Ortho, para directing และ deactivating group ได้แก่ $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$

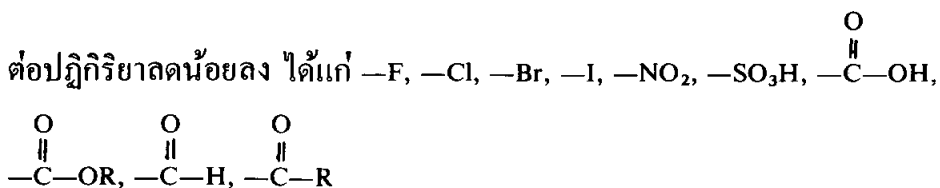
3. Meta directing และ deactivating group ได้แก่ $-\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH},$



หมู่ะตอมที่ให้อิเล็กทรอนิกส์จะเป็นหมู่ะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไว



หมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กทรอนิกส์จะเป็นหมู่ะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความว่องไว



ดูรายละเอียดหัวข้อที่ 7.7

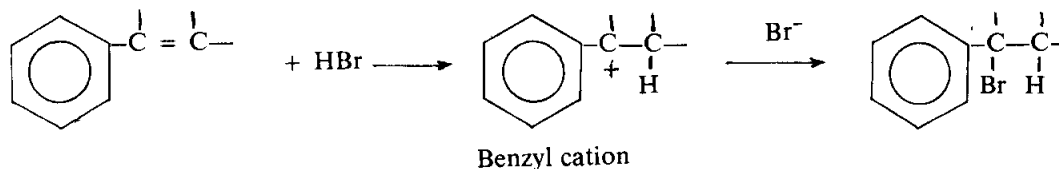
9. Orientation เกี่ยวกับ Inductive effect

1. หมู่ะตอมที่ให้อิเล็กทรอนิกส์เข้าไปในวงเบนซีนโดย inductive effect เช่น หมู่อัลคิล R- ดูหัวข้อที่ 7.7.1.1

2. หมู่ะตอมที่ดึงอิเล็กทรอนิกส์ออกจากวงเบนซีนโดย inductive effect เช่น $-\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}$ ฯลฯ ดูหัวข้อที่ 7.7.1.2

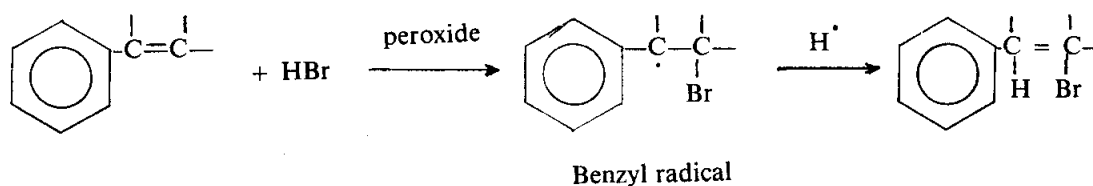
10. Orientation ที่เกี่ยวกับ Resonance effect

หมู่ะตอมเหล่านี้ ได้แก่ $-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2, -\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}, -\text{OH}, -\text{OR}$ เป็นหมู่ะตอมที่ให้อิเล็กทรอนิกส์เข้าไปในวงเบนซีนโดย resonance effect วงเบนซีนที่



กลไกของปฏิกิริยาเกิดผ่าน benzyl cation ซึ่งมีเสถียรภาพสูง ดูหัวข้อที่ 7.10 ข้อที่ 1

2. ปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าแบบฟรีแรดิคัล (Free radical addition)



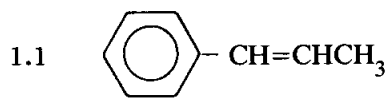
กลไกของปฏิกิริยาเกิดผ่าน benzyl radical ดูหัวข้อที่ 7.10 ข้อที่ 2

15. สารประกอบที่มีอะตอมหรือหมู่อะตอมเกาะอยู่ที่วงเบนซีนมากกว่า 2 แห่ง เรียกว่า polysubstituted benzene ซึ่งการเตรียมสารประกอบพวกนี้จะต้องคำนึงถึง orientation และผลที่มีต่อความไวต่อปฏิกิริยาของหมู่เดิมที่เกาะอยู่ที่วงเบนซีน ซึ่งมีเกณฑ์พิจารณา ดังนี้

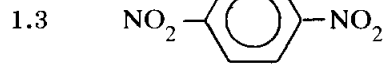
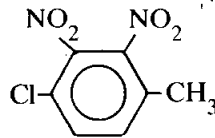
1. กรณีที่หมู่เดิมสองหมู่มี activating power ไม่เท่ากัน หมู่ที่มี activating power มากกว่าจะเป็นหมู่ที่กำหนดตำแหน่งของหมู่ใหม่ที่จะเข้ามาเกาะ
2. ให้คำนึงถึงผลของความเกะกะของหมู่อะตอมเดิม (steric effect) ด้วย ตัวอย่างดูหัวข้อที่ 7.11

แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 7

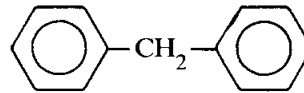
1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม



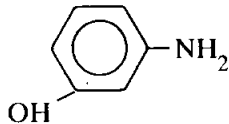
1.2



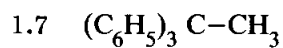
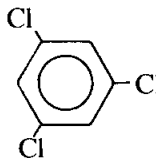
1.4



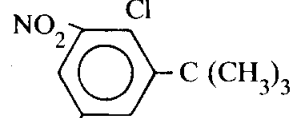
1.5



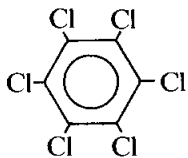
1.6



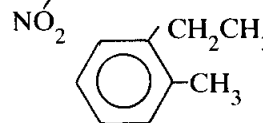
1.8



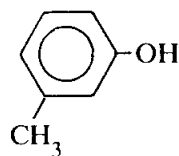
1.9



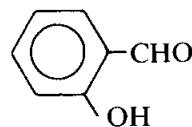
1.10



1.11



1.12



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 3 - Bromo - 4 - nitrotoluene

2.2 1, 2 - Diphenylethane

2.3 Cyclopentylbenzene

2.4 p - Dichlorobenzene

2.5 o - Xylene

2.6 TNT

2.7 Phenylacetylene

2.8 m - Xylene

2.9 o-Chlorophenol

2.10 naphthalene

2.11 Benzenesulfonic acid

2.12 Isobutylbenzene

2.13 2, 4 - Diethylaniline

2.14 o - Nitrobenzenesulfonic acid

2.15 m-Bromotoluene

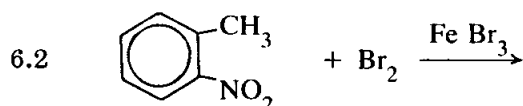
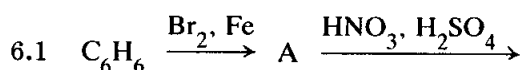
2.16 Biphenyl

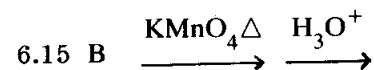
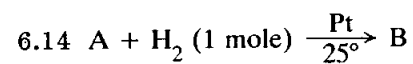
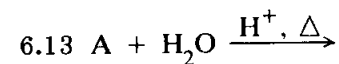
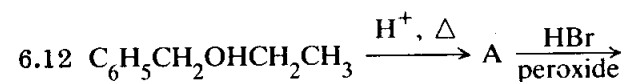
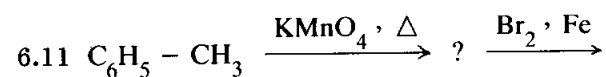
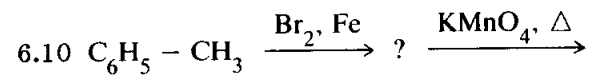
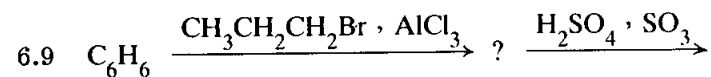
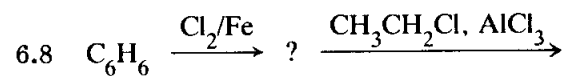
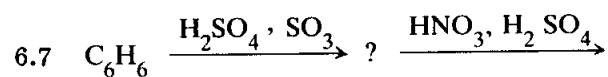
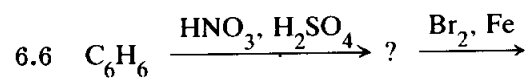
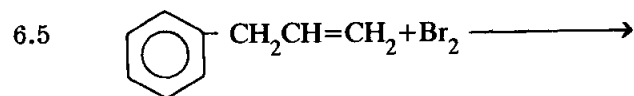
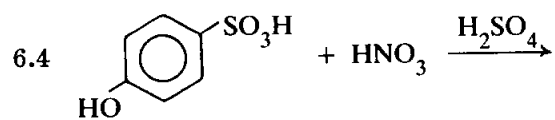
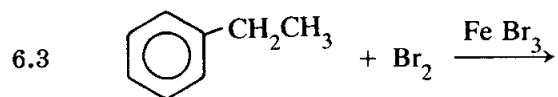
2.17 Diphenylmethane

2.18 Cyclohexylbenzene

3. จงบอกวิธีทางเคมีที่ใช้ในการทดสอบเพื่อบอกความแตกต่างระหว่าง cyclohexane, cyclohexene และ benzene
4. จงเปรียบเทียบปฏิกิริยาทางเคมีของ benzene และ cyclohexene เมื่อทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้ (ถ้าไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นให้เขียนว่าไม่เกิดปฏิกิริยา)
- | | |
|--|---|
| 4.1 cold aqueous KMnO_4 | 4.2 Br_2/CCl_4 |
| 4.3 $\text{CH}_3\text{Br}/\text{AlCl}_3$ | 4.4 $\text{Br}_2, 600^\circ\text{C}$ |
| 4.5 Br_2, Fe | 4.6 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ |
5. จงเลือกคำตอบจากแถวขวา ตอบหน้าแถวซ้าย โดยตอบเฉพาะตัวอักษร
- | | |
|----------------|---|
| — Ethene | (a) มี sp^2 คาร์บอน |
| — Ethyne | (b) มี sp คาร์บอน |
| — Cyclopropane | (c) มี sp^3 คาร์บอน |
| — Benzene | (d) มี 1 พันธะไพ (π bond) |
| — Cyclohexane | (e) มี 2 พันธะไพ (π bond) |
| | (f) มีมุมพันธะ 109.5° |
| | (g) มีมุมพันธะ 120° |
| | (h) มีมุมพันธะ 180° |
| | (i) สามารถทำปฏิกิริยาการแทนที่แบบฟรีเรดิคัล เมื่อ heat กับก๊าซคลอรีน |
| | (j) สามารถทำปฏิกิริยากับโบรมีนใน CCl_4 ($25-80^\circ$) ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา |
| | (k) สามารถทำปฏิกิริยากับ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ |

6. จงเขียนผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้





7. จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ของปฏิกิริยาต่อไปนี้

- 7.1 Sulfonation ของ p - methylacetophenone
- 7.2 Nitration ของ m - dichlorobenzene
- 7.3 Nitration ของ 1, 3 - dimethoxybenzene
- 7.4 Monobromination ของ p - CH₃ CONHC₆H₄NH₂
- 7.5 Nitration ของ p - HO₃S C₆H₄OH
- 7.6 Chlorination ของ C₆H₅CCl₃

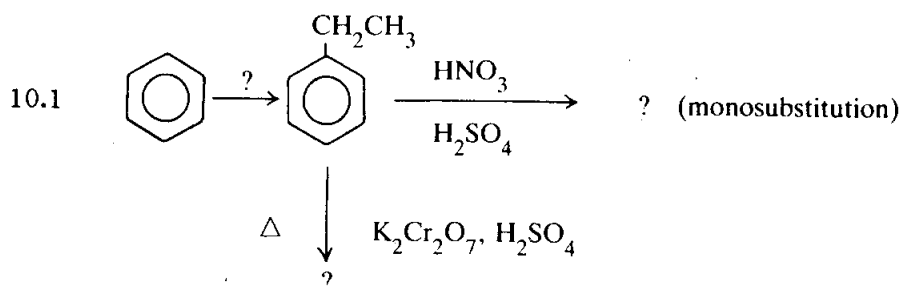
8. จากเบนซีน C₆H₆ จงสังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้

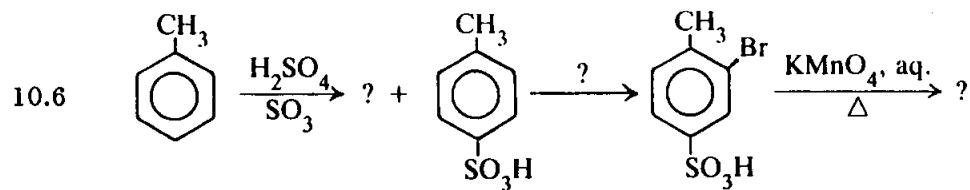
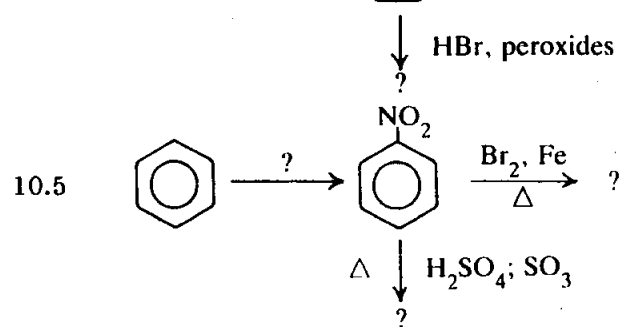
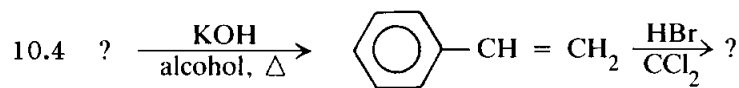
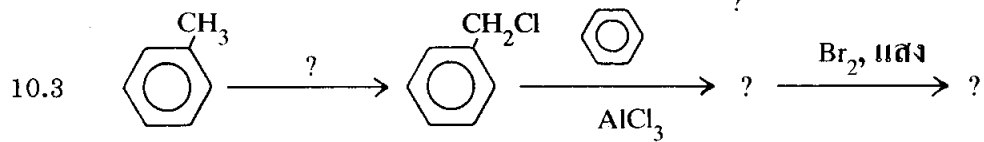
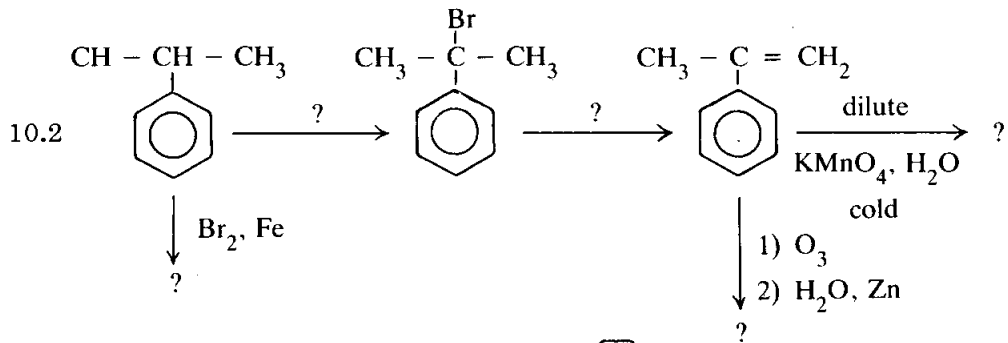
- 8.1 Isopropylbenzene
- 8.2 m - Bromonitrobenzene
- 8.3 Propylbenzene
- 8.4 m - Dinitrobenzene
- 8.5 p - Bromonitrobenzene
- 8.6 m - Nitrobenzenesulfonic acid
- 8.7 p - Chlorobenzenesulfonic acid
- 8.8 tert - Butylbenzene

9. จากโทลูอีน C₆H₅CH₃ จงสังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้

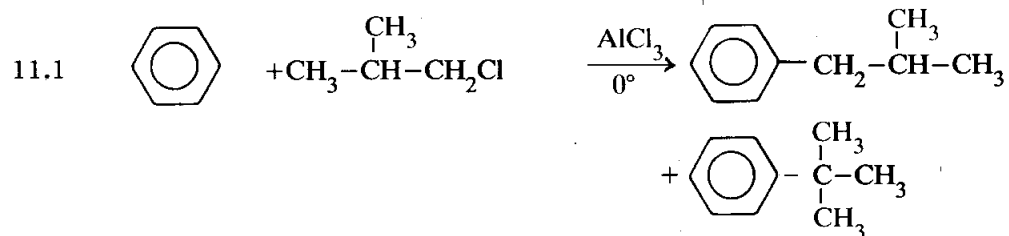
- 9.1 m - Chlorobenzoic acid
- 9.2 p - Acetyltoluene
- 9.3 2 - Bromo - 4 - nitrotoluene
- 9.4 p - Isopropyltoluene
- 9.5 2, 4, 6 - Trinitrotoluene (TNT)
- 9.6 1 - Cyclohexyl - 4 - nitrotoluene
- 9.7 4 - Chloro - 2 - nitrobenzoic acid

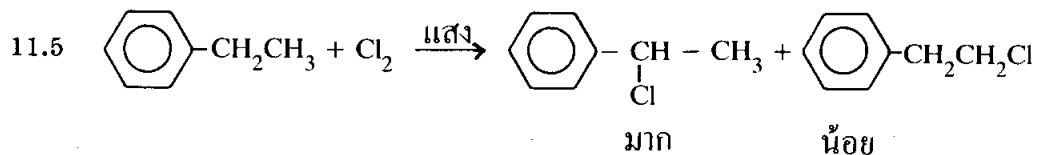
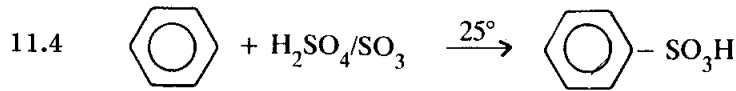
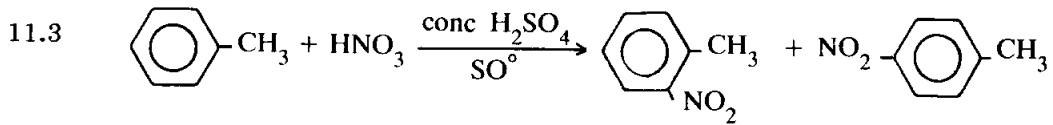
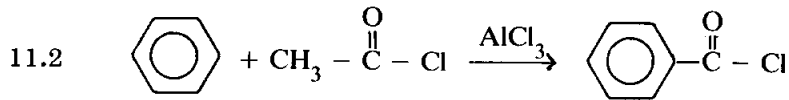
10. จงเติมสมการปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ (ผลิตภัณฑ์ หรือ รีเอเจนต์)





11. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

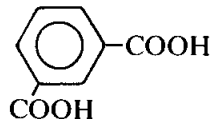




12. จงหาสูตรโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนต่อไปนี้

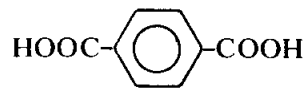
12.1 ไฮโดรคาร์บอน (A), C_8H_{10} ซึ่งถูกออกซิไดส์ด้วยโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในด่างร้อนแล้วได้ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

12.2 ไฮโดรคาร์บอน (B), C_8H_{10} ซึ่งถูกออกซิไดส์ด้วยโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในด่างร้อนแล้วได้



12.3 ไฮโดรคาร์บอน (C), C_9H_{10} ซึ่งถูกออกซิไดส์อย่างแรง จะได้ผลิตภัณฑ์เหมือนผลิตภัณฑ์ใน 12.2

12.4 ไฮโดรคาร์บอน (D), (E), (F) เป็นไอโซเมอร์ซึ่งกันและกันและมีสูตร $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ซึ่งเมื่อแต่ละตัวถูกออกซิไดส์ด้วยกรดโครมิก H_2CrO_4 (จาก $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) จะได้ผลิตภัณฑ์เหมือนกันคือ



13. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง
- 13.1 Electrophilic Aromatic Substitution
 - 13.2 Sulfonation
 - 13.3 Friedel – Crafts alkylation
 - 13.4 Friedel – Crafts acylation
 - 13.5 Orientation
-