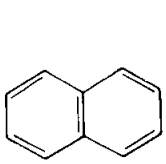
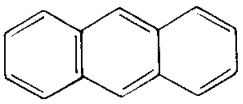
บทที่ 5
สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิก

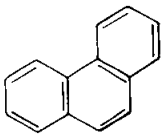
สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิก (polynuclear aromatic compound) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยวงเบนซีนสองวงหรือมากกว่าสองวงมาต่อติดกัน โดยที่วงเบนซีนแต่ละคู่ที่มาต่อติดกันจะใช้พันธะ C—C ร่วมกันอยู่หนึ่งพันธะ สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิกที่พบเห็นบ่อยและจะกล่าวถึงในบทนี้ได้แก่ แนพทะลีน (naphthalene, $C_{10}H_8$) แอนทระซีน (anthracene, $C_{14}H_{10}$) และฟิแนนทรีน (phenanthrene, $C_{14}H_{10}$) ซึ่งมีโครงสร้างตามลำดับต่อไปนี้



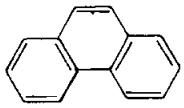
Naphthalene



Anthracene



หรือ



Phenanthrene

สารประกอบทั้งสามนี้จากธรรมชาติได้จากน้ำมันดิน (coal tar) ซึ่งได้จากการกลั่นสลายถ่านหิน (ถ่านหินหนึ่งตันกลั่นได้น้ำมันดินประมาณ 8.8 แกลลอน) ในน้ำมันดินมีแนพทะลีนประมาณ 5% ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มากกว่าสารประกอบอื่น ๆ ที่ผสมอยู่ในน้ำมันดินด้วยกัน

สารพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิกเหล่านี้เป็นสารประกอบแอโรแมทิก เพราะมีสมบัติครบถ้วนตามกฎเกณฑ์ 3 ประการ คือ

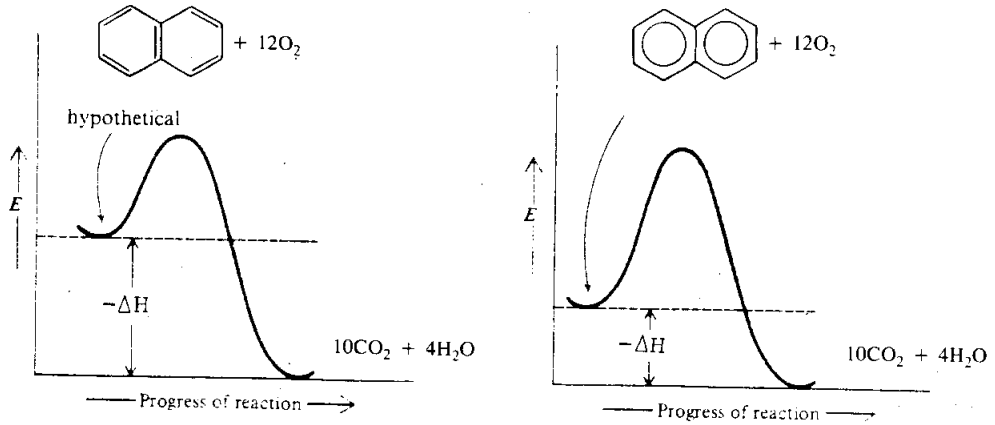
(1) เป็นวงแบน

(2) มีพายอิเล็กตรอนเท่ากับ $4n+2$ เมื่อ n เป็นตัวเลขจำนวนเต็มบวก

(3) คาร์บอนแต่ละอะตอมในวงเป็น sp^2–ไฮบริไดซ์ ซึ่งทำให้พายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้รอบวง

นอกจากนี้สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิกยังแสดงสมบัติทางเคมีที่เป็นแอโรแมทิกอีกด้วย นั่นคือ ทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ (electrophilic substitution) ได้เช่นเดียวกับเบนซีน

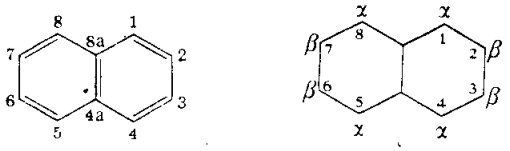
จากการวัดปริมาณความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ (heat of combustion) หรือความร้อนจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (heat of hydrogenation) ของแนพทะลีน แอนทระซีน และฟิแนนทรีน พบว่าปริมาณความร้อนที่วัดได้จากการทดลองน้อยกว่าปริมาณความร้อนที่คำนวณได้ (ภาพ 5.1) ในการคำนวณได้ใช้วิธีสมมติว่า แนพทะลีน แอนทระซีน และฟิแนนทรีน เป็นสารประกอบแอลิแฟทิกชนิดพอลิอีน (polyene) ซึ่งมีพายอิเล็กตรอนอยู่กับที่ ปริมาณความร้อนที่แตกต่างกันนี้คือ พลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) นั่นเอง พลังงานเรโซแนนซ์ของแนพทะลีน แอนทระซีน และฟิแนนทรีน มีค่าเท่ากับ 61, 84 และ 92 กิโลแคลอรี/โมล ตามลำดับ (พลังงานเรโซแนนซ์ของเบนซีนมีค่าเท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล)



ภาพ 5.1 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของพอลิอีนและของแนพทะลีน

5.1 แนพทะลีน

5.1.1 การเรียกชื่อ

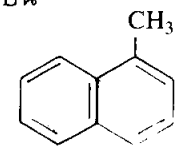


naphthalene

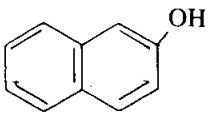
ในระบบ IUPAC ตำแหน่งของคาร์บอนในแนพทะลีนกำหนดไว้เป็นตัวเลขตั้งแต่คาร์บอน–1 ถึงคาร์บอน–8 และคาร์บอนทั้งสองที่เป็นรอยต่อระหว่างวงเบนซีนสองวงมีตำแหน่งเป็น 4 และ 8 พร้อมกับมีอักษร a กำกับด้วย

ในระบบชื่อสามัญ ตำแหน่งของคาร์บอนในแนพทะลีนกำหนดไว้เป็นอักษรกรีก ซึ่งมีเพียงสองตำแหน่ง คือ ตำแหน่งแอลฟา (α) และตำแหน่งเบตา (β)

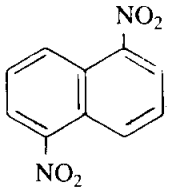
ถ้ามีหมู่แทนที่ในแนพทะลีนเพียงหมู่เดียว การเรียกชื่อจะเลือกใช้ระบบ IUPAC หรือชื่อสามัญก็ได้ แต่ถ้ามีหมู่แทนที่ในแนพทะลีนมากกว่าหนึ่งหมู่ควรใช้ระบบ IUPAC ดังตัวอย่างต่อไปนี้



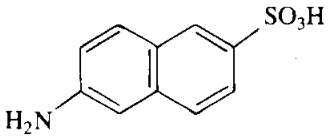
1 – Methylnaphthalene
(α – Methylnaphthalene)



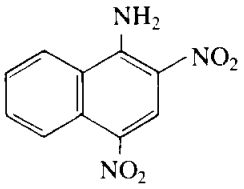
2 – Naphthol
(β – Naphthol)



1,5 – Dinitronaphthalene

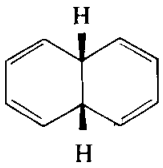


6 – Amino – 2 – naphthalene – sulfonic aicd

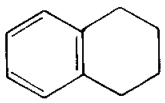


2,4 – Dinitro- – 1 – naphthylamine

สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันบางส่วนของแนพทะลีนมักจะเรียกเป็นอนุพันธ์ไฮโดรของแนพทะลีน เช่น



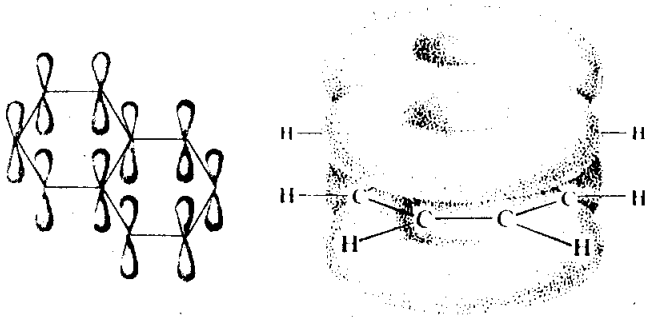
cis – 4a,8a – Dihydro – naphthalene



1,2,3,4 – Tetrahydro – naphthalene
(Tetralin)

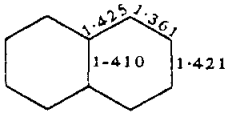
5.1.2 โครงสร้างโมเลกุลของแนพทะลีน แนพทะลีนเป็นสารประกอบแอโรแมทิก เพราะมีสมบัติคล้ายกับสมบัติของเบนซีน กล่าวคือ ทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้ นอกจากนี้แนพทะลีนคายความร้อนจากการเผาไหม้น้อยกว่าที่คำนวณไว้เมื่อสมมติว่าแนพทะลีนเป็นสารประกอบแอลิแฟทิกไม่อิ่มตัวเป็นจำนวนถึง 61 กิโลแคลอรี/โมล พลังงานจำนวนนี้ก็คือ พลังงานเรโซแนนซ์นั่นเอง

จากเหตุผลในการทดลองข้างต้น แนพทะลีนจึงเป็นสารประกอบแอโรแมทิก นอกจากนั้นแล้วในทางทฤษฎีแนพทะลีนก็เป็นสารประกอบแอโรแมทิกด้วย เพราะแต่ละวงของแนพทะลีนประกอบด้วยคาร์บอนหกอะตอมเช่นเดียวกับเบนซีน แต่ละคาร์บอนอะตอมมี p-ออร์บิทัลอิเล็กตรอนในแต่ละ p-ออร์บิทัลสามารถเคลื่อนที่ไปได้รอบ ๆ วงเบนซีน เกิดเป็นกลุ่มหมอกพาย (π cloud) ของพายอิเล็กตรอนขึ้น (ภาพ 5.2) พายอิเล็กตรอนในแต่ละวงมีจำนวนหกตัวซึ่งเป็นตัวเลขที่บ่งบอกถึงความเป็นแอโรแมทิก (aromatic sextet) คาร์บอนทั้งสิบอะตอมของแนพทะลีนอยู่ที่มุมของรูปหกเหลี่ยมสองรูปซึ่งวางชิดกันโดยมีด้านหนึ่งเป็นด้านร่วม แต่ละคาร์บอนจะเกาะกับอะตอมอื่นโดยใช้พันธะซิกมา เนื่องจากพันธะซิกมาเหล่านี้เกิดจาก sp^2-ออร์บิทัลของคาร์บอน จึงทำให้คาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมทั้งหมดของแนพทะลีนอยู่บนระนาบเดียวกัน โดยมีกลุ่มหมอกของพายอิเล็กตรอนซึ่งมีลักษณะคล้ายหมายเลข 8 อยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล



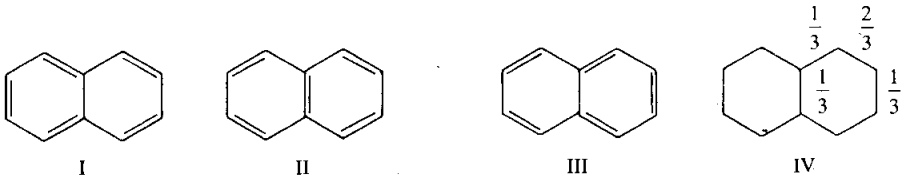
ภาพ 5.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแนพทะลีนและกลุ่มหมอกพายซึ่งอยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล

สำหรับความยาวของพันธะ พันธะทั้งหลายระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนในเบนซีนมีความยาวเท่ากันหมด จึงทำให้เชื่อว่าพายอิเล็กตรอนกระจายไปรอบวงเบนซีนได้เท่ากัน แต่พันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนในแนพทะลีนไม่เท่ากัน กล่าวคือ พันธะระหว่างคาร์บอน-1 กับคาร์บอน-2 (1.361 Å) สั้นกว่าพันธะระหว่างคาร์บอน-2 กับคาร์บอน-3 (1.421 Å)



จากค่าความยาวพันธะในแนพทะลีนจึงสรุปได้ว่า พายอิเล็กตรอนในแนพทะลีนกระจายไม่เท่ากันตลอดทั้งวง จากการเปรียบเทียบความยาวพันธะกล่าวได้ว่า พันธะระหว่างคาร์บอน-1 กับคาร์บอน-2 ของแนพทะลีนมีลักษณะของพันธะคู่มากกว่าพันธะระหว่างคาร์บอน-2 กับคาร์บอน-3 นอกจากนี้แล้วโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่าง ๆ ของแนพทะลีนสามารถบอกได้ด้วยว่า

พันธะระหว่างคาร์บอน–1 กับคาร์บอน–2 มีลักษณะของพันธะคู่มากกว่า เพราะว่าโครงสร้างเรโซแนนซ์จำนวนสองโครงสร้าง (I และ II) จากทั้งหมดสามโครงสร้างมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน–1 กับคาร์บอน–2



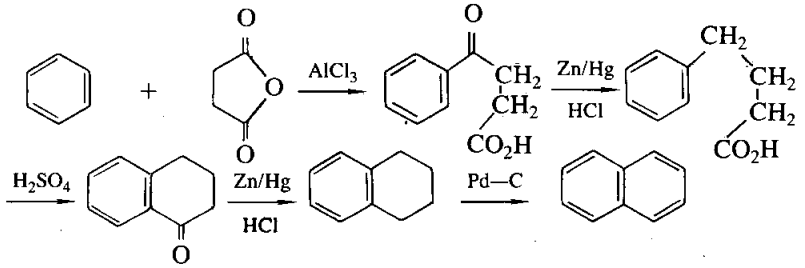
I II III IV

เนื่องจากพันธะในแนพทะลีนมีความยาวไม่เท่ากัน นักเคมีส่วนใหญ่จึงนิยมเขียนสูตรโครงสร้างของแนพทะลีนแบบเคคูเล (Kekulé) แทนที่จะเขียนวงกลมแทนกลุ่มหมอกพายในวงเบนซีนดังเช่นเบนซีน

5.1.3 สมบัติทางกายภาพ แนพทะลีนเป็นผลึกของแข็ง ไม่มีสี จุดหลอมเหลว 80° ระเหิดง่าย รู้จักกันดีในชื่อว่าลูกเหม็น ซึ่งใช้ในการกำจัดแมลง ใช้เตรียมแทลิกแอนไฮไดรด์และสีย้อม

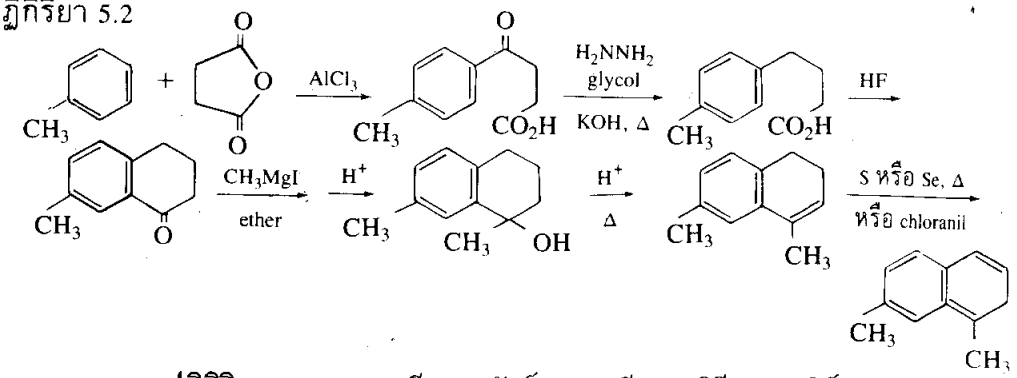
5.1.4 การเตรียม แนพทะลีนหรืออนุพันธ์แนพทะลีนเตรียมได้จากเบนซีนหรืออนุพันธ์เบนซีนซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่ต้องการ ดังวิธีต่าง ๆ ต่อไปนี้

5.1.4.1 การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท (Haworth synthesis) ใช้เบนซีนทำปฏิกิริยากับซักซินิกแอนไฮไดรด์ (succinic anhydride) โดยมีอะลูมินัมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้กรดคีโทนิก (ketonic acid) หมู่คีโทในกรดคีโทนิกจะถูกรีดิวซ์โดยปฏิกิริยาเคลมเมนเซน (Clemmensen reduction) เป็นหมู่เมทิลีน ต่อจากนั้นเมื่อต้มกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นโซ่กิ่งของวงเบนซีนจะเปลี่ยนจากโซ่เปิดเป็นโซ่ปิด ได้ผลผลิตที่มีชื่อว่า แอลฟาเททระโลน (α–tetralone) หมู่คีโทในเททระโลนถูกรีดิวซ์โดยปฏิกิริยาเคลมเมนเซน ให้ผลผลิตเป็นเททระลิน (tetralin) เมื่อเททระลินทำปฏิกิริยาการขจัดด้วยพะเลเดียมผสมกับผงคาร์บอนแล้วจะให้แนพทะลีนตามต้องการ ดังแผนปฏิกิริยา 5.1



แผนปฏิกิริยา 5.1 *การเตรียมแนพทะลีนตามวิธีของฮาเวิร์ท*

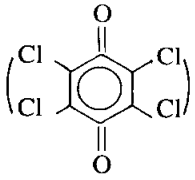
การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ทสามารถนำไปประยุกต์เพื่อเตรียมอนุพันธ์แนพทะลีนได้ ดังแผนปฏิกิริยา 5.2



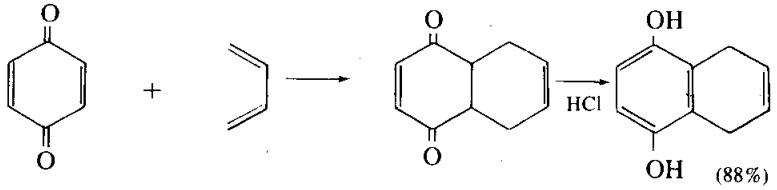
แผนปฏิกิริยา 5.2 *การเตรียมอนุพันธ์แนพทะลีนตามวิธีของฮาเวิร์ท*

หมายเหตุ

(1) S หรือ Se ที่เติมลงไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน ไฮโดรเจนที่ถูกกำจัดออกมาจะทำปฏิกิริยากับ S หรือ Se กลายเป็น H_2S หรือ H_2Se

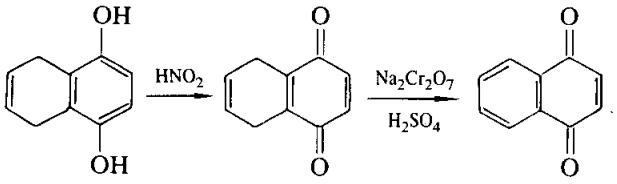
(2) Chloranil  มีชื่อตามระบบ IUPAC คือ 2,3,5,6−tetrachloro−1,4−benzoquinone

5.1.4.2 ปฏิกิริยาดีลส์ออลเดอร์ ปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์สารประกอบที่เป็นวงที่สำคัญวิธีหนึ่งคือ ปฏิกิริยาดีลส์ออลเดอร์ (Diels−Alder reaction) เนื่องจากพาราเบนโซควิโนน (*p*−benzoquinone) เป็นไดอีโนไฟล์ (dienophile) ที่ดีมาก จึงทำปฏิกิริยากับไดอีนที่มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (conjugated diene) ได้หลายชนิด ดังตัวอย่างในสมการ 5.1



.....(5.1)

ผลผลิตที่ได้คือ ไดไฮดรอกซิไดไฮโดรแนพทะลีน (dihydroxydihydronaphthalene) ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อไป ได้ผลผลิตคือ 1,4−แนพโทควิโนน (1,4−naphthoquinone) ดังสมการ 5.2

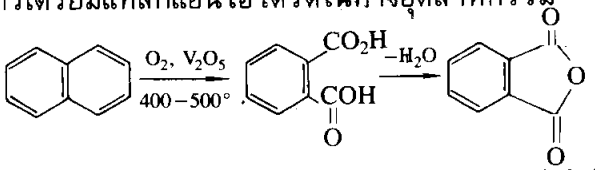


1,4−Napthoquinone .....(5.2)

5.1.5 สมบัติทางเคมี

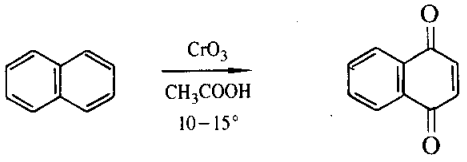
5.1.5.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน แนพทะลีนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันได้ว่องไวกว่าเบนซีน ผลของปฏิกิริยาทำให้สูญเสียวงเบนซีนไปหนึ่งวง การออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อไปอีกเพื่อทำลายวงเบนซีนที่เหลืออีกหนึ่งวงจะต้องใช้ภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น เพราะแนพทะลีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 61 กิโลแคลอรี/โมล และเบนซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล เมื่อวงเบนซีนหนึ่งวงของแนพทะลีนถูกออกซิไดส์ไปจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ 61 – 36 กิโลแคลอรี/โมล หรือเท่ากับ 25 กิโลแคลอรี/โมล ถ้าหากต้องการทำลายวงเบนซีนที่เหลือในขั้นต่อไปจะต้องสูญเสียพลังงานถึง 36 กิโลแคลอรี/โมล จึงต้องใช้ภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนพทะลีนเกิดจากไอของแนพทะลีนผสมกับอากาศ แล้วผ่านไปยังวะเนเดียมเพนทอกไซด์ (vanadium pentoxide) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 400–500° เกิดเป็นกรดออร์โทแทลิก (*o*–phthalic acid) ก่อน แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำในภายหลัง ให้ผลผลิตคือ แทลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) ดังสมการ 5.3 ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญในการเตรียมแทลิกแอนไฮไดรด์ในทางอุตสาหกรรม



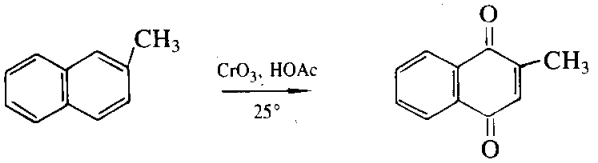
o–*Phthalic acid* *Phthalic anhydride* ..... (5.3)

ในภาวะของปฏิกิริยาที่มีการควบคุม จะสามารถแยก 1,4–naphthoquinone จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนพทะลีนได้ แต่มักมีผลได้ต่ำ ดังสมการ 5.4

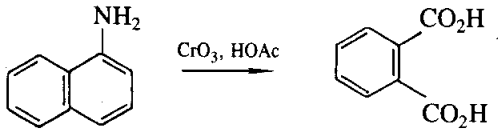


1,4–Naphthoquinone ..... (5.4)
(20%)

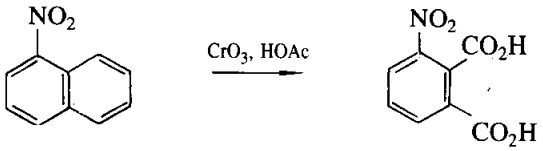
อนุพันธ์ของแนพทะลีนเมื่อถูกออกซิไดส์ วงเบนซีนวงหนึ่งจะถูกทำลาย ดังตัวอย่างในสมการ 5.5, 5.6 และ 5.7



2–Methyl–1,4–naphthoquinone ..... (5.5)
(70%)



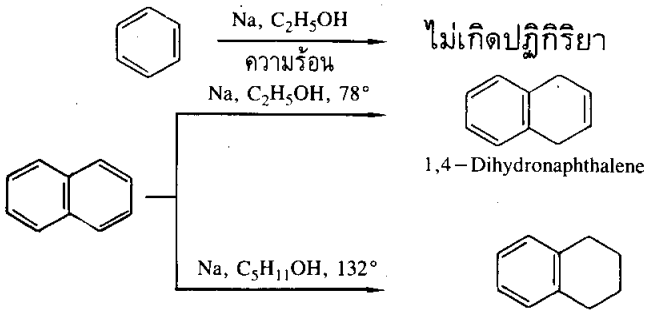
..... (5.6)



..... (5.7)

จะเห็นได้ว่า วงเบนซีนกัมมันต์หรือวงเบนซีนที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นกว่าจะเป็นวงที่ถูกออกซิไดส์

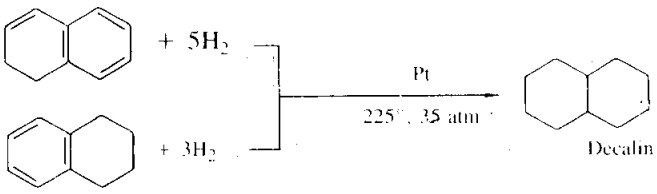
5.1.5.2 ปฏิกิริยารีดักชัน แนพทะลีนแตกต่างจากเบนซีนในปฏิกิริยารีดักชัน กล่าวคือ แนพทะลีนถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าโดยไม่ต้องใช้ความร้อนสูงและความดันแต่อย่างใด สารเคมีที่ใช้รีดิวซ์แนพทะลีนคือโซเดียมในตัวทำละลายเอทานอล ให้ผลผลิตคือ 1,4–dihydronaphthalene แต่ถ้าใช้โซเดียมในตัวทำละลายไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์ (isopentyl alcohol) เป็นตัวรีดิวซ์จะให้ผลผลิตคือ 1,2,3,4–tetrahydronaphthalene หรือเททระลิน (tetralin) อุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็นไปตามจุดเดือดของแอลกอฮอล์ เมื่อใช้ไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์ (จุดเดือด 132°) อุณหภูมิของปฏิกิริยาจะสูงกว่าปฏิกิริยาที่ใช้เอทานอล (จุดเดือด 78°) ดังนั้นปฏิกิริยาในไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์จึงเกิดรีดักชันได้มากกว่า



..... (5.8)

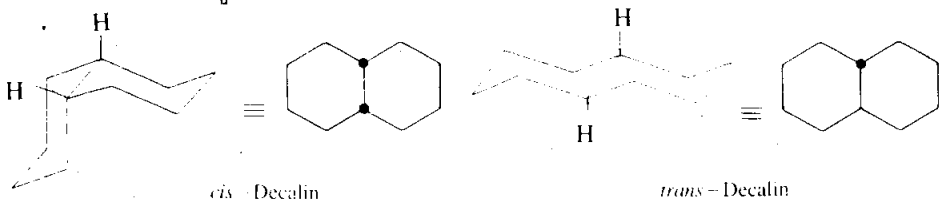
..... (5.9)

เมื่อดูสูตรโครงสร้างของเททระไฮโดรแนพทะลีนแล้ว จะเห็นว่าเททระไฮโดรแนพทะลีนคืออนุพันธ์เบนซีนที่มีหมู่แอลคิลสองหมู่เกาะกับวงเบนซีนนั่นเอง ดังนั้นเมื่อต้องการรีดิวซ์วงเบนซีนในเททระไฮโดรแนพทะลีน จึงต้องใช้ภาวะที่รุนแรงคือใช้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่ง (catalytic hydrogenation) นั่นคือ ต้องใช้ความร้อนสูงและความดันสูง เช่นเดียวกับภาวะปฏิกิริยารีดักชันที่ใช้กับเบนซีน



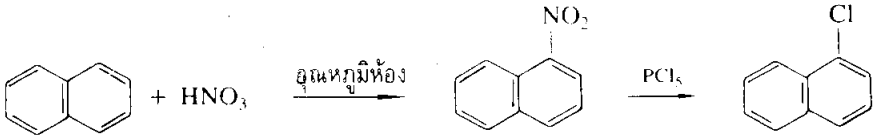
..... (5.10)

เดคะลิน (decalin) มีสเตอรีโอไอโซเมอร์ได้สองแบบ คือ *cis*–decalin (จุดเดือด 194°) และ *trans*–decalin (จุดเดือด 185°) ซิสไอโซเมอร์เป็นผลผลิตส่วนใหญ่ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ในแนพทะลีน



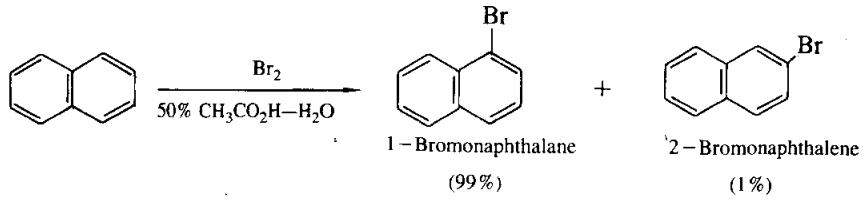
5.1.5.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ในแนพทะลีนด้วยอิเล็กโทรไฟล์ แนพทะลีนเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้เช่นเดียวกับเบนซีน ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์เป็นสมบัติอย่างหนึ่งซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นแอโรแมทิก ในปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์นั้น กลุ่มหมอกพายในวงเบนซีนของแนพทะลีนเป็นแหล่งของอิเล็กตรอนที่อิเล็กโทรไฟล์แสวงหา อิเล็กโทรไฟล์จึงเข้าเกาะกับวงเบนซีนในแนพทะลีนเกิดเป็นคาร์โบแคตไอออนซึ่งเป็นอินเทอร์มีเดียตก่อน แต่อินเทอร์มีเดียตนี้ต้องการเป็นแอโรแมทิกอย่างเดิมเพราะมีเสถียรภาพมากกว่า จึงเกิดการขจัดโปรตอนออก ทำให้กลับคืนเป็นแอโรแมทิกดังเดิม

(1) ปฏิกิริยาไนเทรชันและปฏิกิริยาแฮโลจิเนชัน ปฏิกิริยาไนเทรชัน (nitration) ใช้กรดไนทริกทำปฏิกิริยากับแนพทะลีนที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลผลิตคือ 1–nitronaphthalene ซึ่งเป็นสารสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 60° มีสมบัติทางเคมีคล้ายกับเบนซีน แต่ต่างกันตรงที่ว่าเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับฟอสเฟอรัสเพนทะคลอไรด์ (phosphorus pentachloride) 1–nitronaphthalene จะให้ผลผลิตคือ 1–chloronaphthalene ดังสมการ 5.11 แต่ไนโทรเบนซีนไม่เกิดปฏิกิริยากับฟอสเฟอรัสเพนทะคลอไรด์



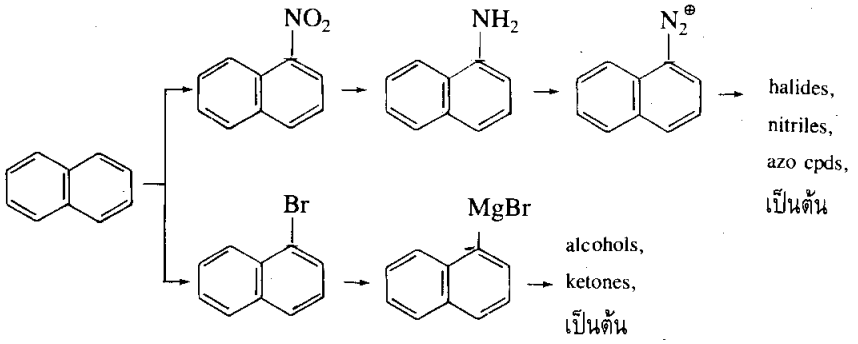
..... (5.11)

ส่วนปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (bromination) จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่คือ 1–bromonaphthalene ดังสมการ 5.12 ปฏิกิริยาคลอริเนชัน (chlorination) และปฏิกิริยาโบรมิเนชันเกิดได้รวดเร็วมากจนไม่ต้องการกรดลิวอิส (Lewis acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด



..... (5.12)

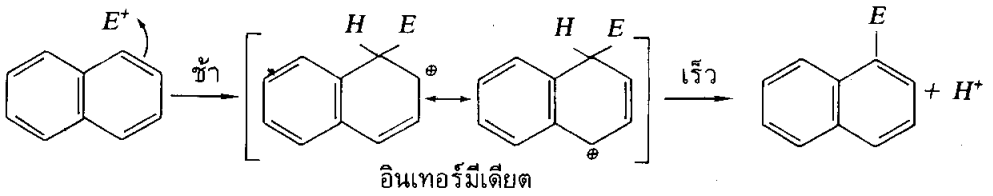
อนุพันธ์ของแนพทะลีนที่มีหมู่ไนโทรและหมู่ธาตุแฮโลเจนเกาะอยู่นี้ สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นไปสู่การสังเคราะห์อนุพันธ์แนพทะลีนตัวอื่นได้ ดังแผนปฏิกิริยา 5.3



แผนปฏิกิริยา 5.3 *การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแนพทะลีนจาก 1-ไนโทรแนพทะลีน และ 1-โบรโมแนพทะลีน*

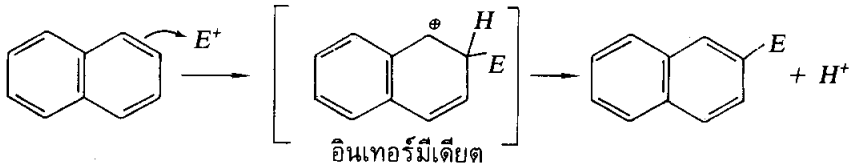
ปฏิกิริยาไนเทรชันและปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันของแนพทะลีน จะเกิดการแทนที่ของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 หรือตำแหน่งแอลฟาเป็นส่วนใหญ่ เหตุผลที่ตำแหน่ง 1 มีความว่องไวมากกว่าตำแหน่ง 2 สามารถอธิบายได้โดยเปรียบเทียบโครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 และตำแหน่ง 2 ดังต่อไปนี้

การแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 :



อินเทอร์มีเดียต

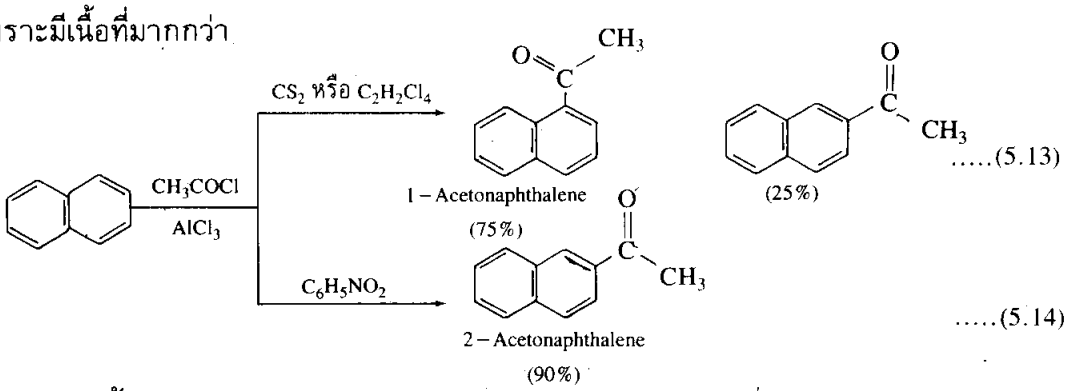
การแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 :



อินเทอร์มีเดียต

โครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้สองโครงสร้าง แต่การแทนที่ของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 2 มีเพียงโครงสร้างเดียว ดังนั้นอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 จึงเสถียรกว่าอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 เพราะมีจำนวนโครงสร้างเรโซแนนซ์มากกว่า ประจุบวกในอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 จึงกระจายออกไปได้มากกว่า ด้วยเหตุนี้พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 จึงต่ำกว่า ดังนั้นปฏิกิริยาไนเทรชันและปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันจึงเกิดการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1

(2) ปฏิกิริยาฟรีเดลคราฟตส์เอซิเลชัน แนพทะลีนทำปฏิกิริยาเอซิเลชันโดยใช้ acetyl chloride เป็นรีเอเจนต์ และใช้ aluminum chloride เป็นตัวเร่ง ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาเอซิเลชันขึ้นอยู่กับตัวทำละลาย ถ้าใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide, CS_2) หรือเททระคลอโรอีเทน (tetrachloroethane, $C_2H_2Cl_4$) เป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดที่ตำแหน่ง 1 เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าใช้ไนโทรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดที่ตำแหน่ง 2 เป็นส่วนใหญ่ เพราะไนโทรเบนซีนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับกรดเฮไลด์และอะลูมินัมคลอไรด์ก่อน ทำให้เป็นโมเลกุลที่ใหญ่โตเกะกะ จึงต้องเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 เพราะมีเนื้อที่มากกว่า

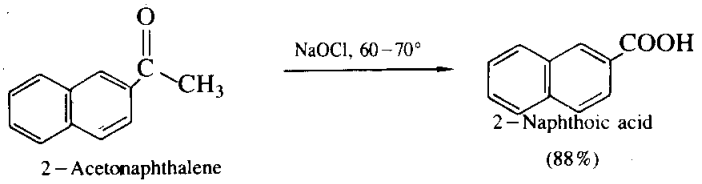


.....(5.13)

.....(5.14)

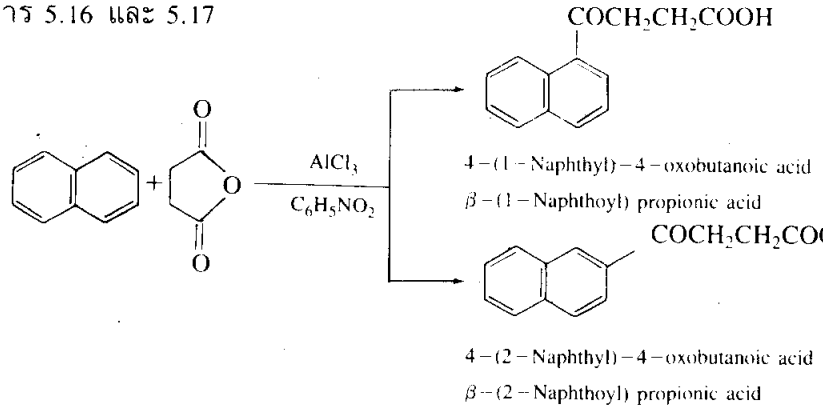
ดังนั้นปฏิกิริยาเอซิเลชันจึงทำให้ได้อนุพันธ์ของแนพทะลีนที่ตำแหน่งเบตา

เมื่อนำ 2–acetonaphthalene ไปทำปฏิกิริยากับ hypohalite จะได้ผลผลิตคือ 2–naphthoic acid (หรือ β–naphthoic acid) ดังสมการ 5.15



..... (5.15)

ปฏิกิริยาเอซิเลชันของแนพทะลีนโดยใช้ succinic anhydride ให้ผลผลิตทั้งสองชนิด คือ ชนิดที่เกิดการแทนที่ที่ตำแหน่งแอลฟาและที่ตำแหน่งเบตา ผลผลิตทั้งสองชนิดนี้สามารถนำไปแยกเป็นสารบริสุทธิ์ได้ และมีประโยชน์ในทางสังเคราะห์เมื่อต้องการเพิ่มจำนวนวงให้มากขึ้น ดังสมการ 5.16 และ 5.17

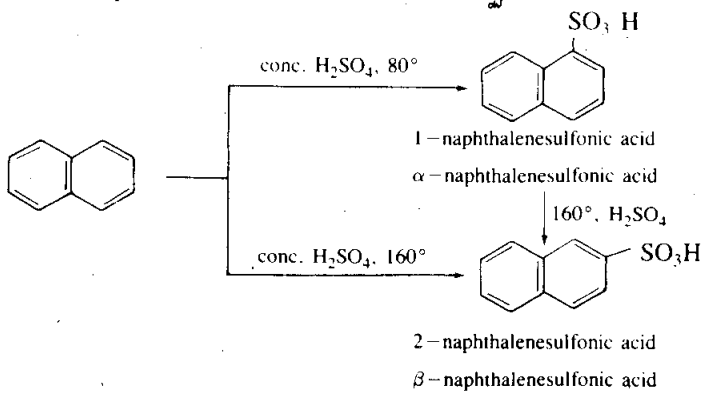


(5.16)

(5.17)

(3) ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (alkylation) ของแนพทะลีนไม่ค่อยมีประโยชน์เนื่องจากสาเหตุสองประการ ประการแรกก็คือ แนพทะลีนทำปฏิกิริยาแอลคิเลชันได้ว่องไวมากจนมีปฏิกิริยาอื่นเกิดแทรกซ้อนขึ้นและเกิดพอลิแอลคิเลชันอีกด้วย ประการที่สองก็คือ แอลคิลแนพทะลีนไม่จำเป็นจะต้องสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาแอลคิเลชัน สามารถสังเคราะห์ได้จากอนุพันธ์เอซิลของแนพทะลีน หรือโดยวิธีการม้วนให้เป็นวง (ring closure)

(4) ปฏิกิริยาซัลฟะเนชัน เมื่อนำแนพทะลีนไปทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่อุณหภูมิ 80° จะได้ 1-naphthalenesulfonic acid (จุดหลอมเหลว 91°) เป็นผลผลิตส่วนใหญ่ แต่ถ้าให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160° หรือสูงกว่านี้ จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่ คือ 2-naphthalenesulfonic acid (จุดหลอมเหลว 102°) เมื่อนำ 1-naphthalenesulfonic acid ไปต้มกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จะเปลี่ยนเป็น 2-naphthalenesulfonic acid. ดังแผนปฏิกิริยา 5.4

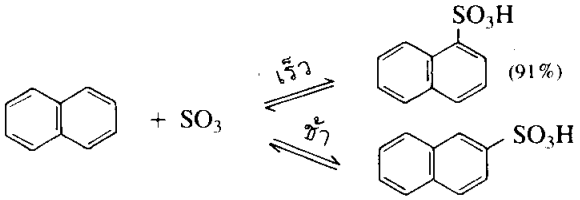


แผนปฏิกิริยา 5.4 *ปฏิกิริยาซัลฟะเนชันของแนพทะลีน*

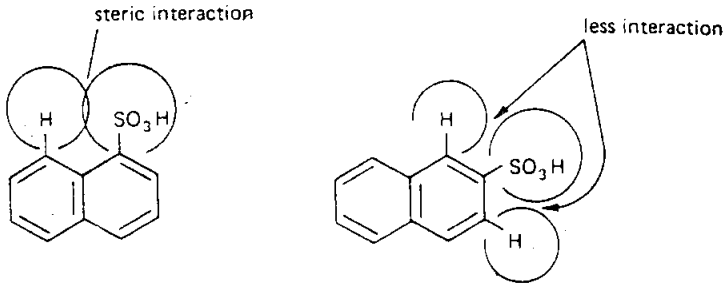
จากปฏิกิริยาซัลฟะเนชัน (sulfonation) ของแนพทะลีนซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ แสดงว่าที่อุณหภูมิต่ำปฏิกิริยาจะอยู่ในความควบคุมเชิงจลนพลศาสตร์ (kinetic control) กล่าวคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นตัวกำหนดชนิดของผลผลิต (ผลผลิตที่เกิดเร็วกว่าจะเป็นผลผลิตส่วนใหญ่) ดังนั้น 1–naphthalenesulfonic acid จึงเป็น **ผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์ (kinetically controlled product)** ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะอยู่ในความควบคุมเชิงอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic control) หรือของภาวะสมดุล (equilibrium control) กล่าวคือ เสถียรภาพของผลผลิตจะเป็นตัวกำหนดชนิดของผลผลิต ดังนั้น 2–naphthalenesulfonic acid จึงเป็น **ผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically controlled product)**

ที่อุณหภูมิ 80° หรือต่ำกว่า อัตราการเกิด 1–naphthalenesulfonic acid จะเร็วกว่าอัตราการเกิด 2–naphthalenesulfonic acid เพราะเกิดผ่านอินเทอร์มีเดียตที่เสถียรกว่า

อุณหภูมิ 80° :



แต่เสถียรภาพของ 1–naphthalenesulfonic acid ต่ำกว่าของ 2–naphthalenesulfonic acid เพราะมีอันตรกิริยาระหว่างหมู่ $-SO_3H$ กับ H ที่ตำแหน่ง 8

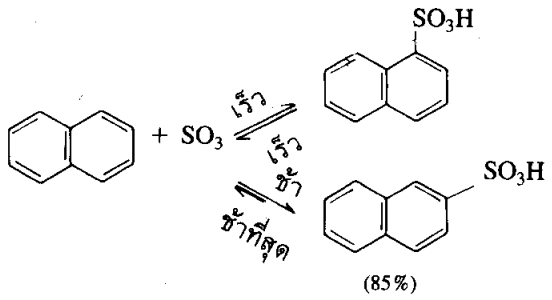


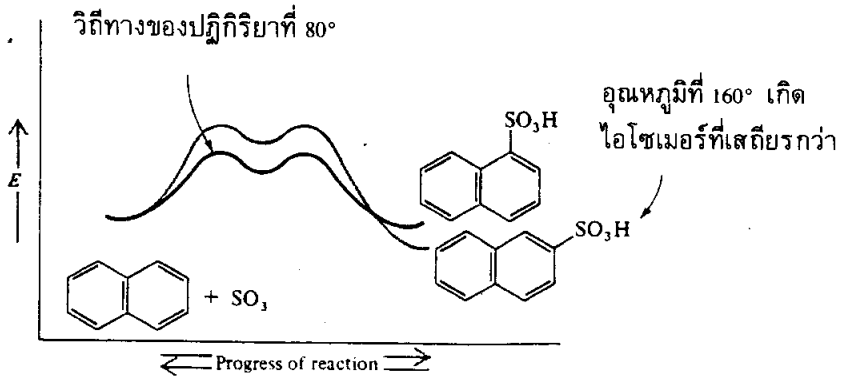
1–Naphthalenesulfonic acid
เสถียรภาพต่ำกว่า

2–Naphthalenesulfonic aicd
เสถียรภาพสูงกว่า

ที่อุณหภูมิ 160° อัตราการเกิดผลผลิตทั้งสองต่างก็เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่า 1–naphthalenesulfonic acid จะเกิดได้เร็วกว่า แต่จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับเปลี่ยนเป็นแนพทะลีนได้อย่างรวดเร็วเช่นเดียวกัน ส่วน 2–naphthalenesulfonic acid จะเกิดได้ช้ากว่า และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเป็นแนพทะลีนก็ช้ากว่าด้วย เพราะ 2–naphthalenesulfonic acid เสถียรกว่า และมีพลังงานกัมมันต์ผันกลับที่สูงกว่า ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจึงมีปริมาณของ 2–naphthalenesulfonic acid สะสมมากขึ้นเรื่อย ๆ จนในที่สุดเป็นผลผลิตส่วนใหญ่ (ดูภาพ 5.3)

อุณหภูมิ 160° :

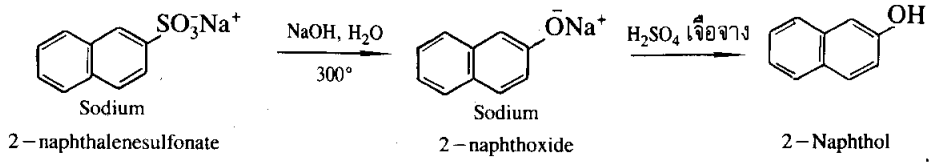




ภาพ 5.3 ระดับพลังงานของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปจนกลายเป็นผลผลิต

ปฏิกิริยาซัลฟะเนชันมีประโยชน์ในการเตรียมอนุพันธ์อื่น ๆ ของแนพทะลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตา เช่น β–naphthol

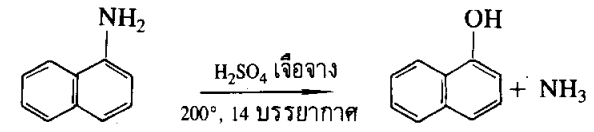
ทั้ง 1–naphthol และ 2–naphthol มีอยู่ในน้ำมันดิน การเตรียมทางอุตสาหกรรมทำได้โดยให้ naphthalenesulfonic acid ทำปฏิกิริยากับด่างในขณะที่หลอมเหลว แล้วจึงทำให้ของเหลวสลายตัวด้วยกรด ดังสมการ 5.18



Sodium 2–naphthalenesulfonate — Sodium 2–naphthoxide — 2–Naphthol

.....(5.18)

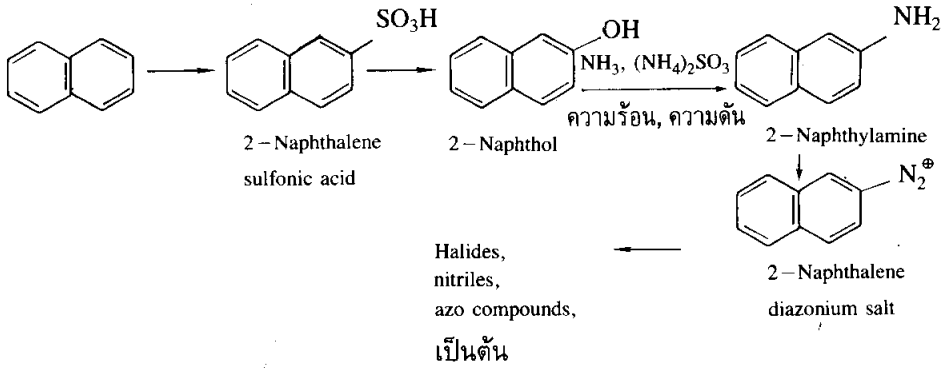
แนพทอลอาจเตรียมได้จาก naphthylamine โดยปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรด (วิธีนี้จะไม่เกิดกับอนุพันธ์ของเบนซีน และวิธีนี้ดีกว่าการเตรียมโดยปฏิกิริยาการแยกสลายเกลือไดอะโซเนียมด้วยน้ำ)



1–Naphthylamine — 1–Naphthol (95%)

..... (5.19)

อนุพันธ์ของแนพทะลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งแอลฟาเตรียมได้จากสารประกอบไนโทร ส่วนการเตรียมอนุพันธ์ของแนพทะลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตาไม่ได้เริ่มจากสารประกอบไนโทร เพราะปฏิกิริยาไนเทรชันไม่เกิดที่ตำแหน่งเบตา การเตรียมอนุพันธ์ของแนพทะลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตาจึงเริ่มจาก β–naphthalenesulfonic acid ดังแผนปฏิกิริยา 5.5

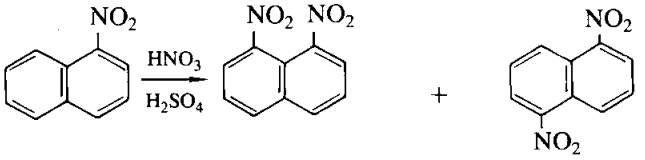


แผนปฏิกิริยา 5.5 *การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแนพทะลีนจาก 2–naphthalenesulfonic acid*

แนพทอลมีสมบัติทางเคมีคล้ายกับฟีนอล ปฏิกิริยาการคู่ควบของแนพทอลกับเกลือไดอะโซเนียมเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในอุตสาหกรรมทำสี

5.1.5.4 ปฏิกิริยาการแทนที่ในอนุพันธ์แนพทะลีนด้วยอิเล็กโทรไฟล์

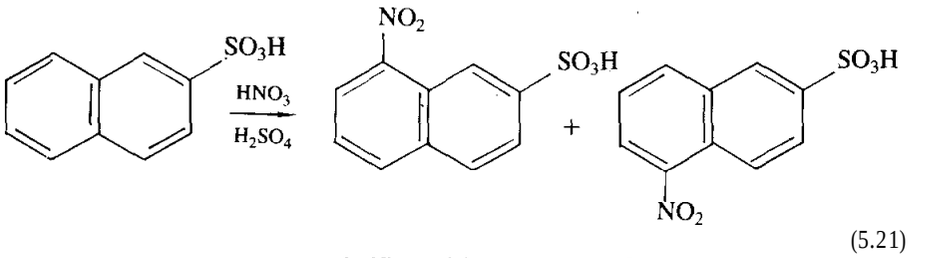
(1) ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น หมู่ $-NO_2$, $-SO_3H$ หรือ $-COOH$ ไม่ว่าจะอยู่ที่ตำแหน่งแอลฟาหรือเบตา จะลดความว่องไวของวงเบนซีนโดยเฉพาะอย่างยิ่งวงเบนซีนที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ จึงทำให้อิเล็กโทรไฟล์เข้าเกาะที่วงเบนซีนอีกวงหนึ่งที่ตำแหน่งแอลฟาซึ่งมีสองแห่ง คือ ตำแหน่ง 5 และ 8 ดังตัวอย่างต่อไปนี้



(5.20)

1,8–Dinitronaphthalene (มาก)

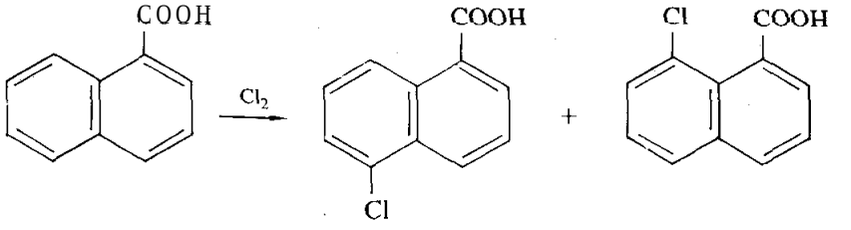
1,5–Dinitronaphthalene (น้อย)



(5.21)

8 – Nitronaphthalene – 2 – sulfonic acid

5 – Nitronaphthalene – 2 – sulfonic acid



(5.22)

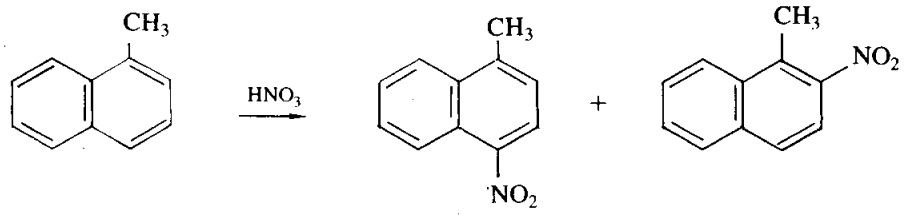
5 – Chloro – 1 – naphthoic acid

8 – Chloro – 1 – naphthoic acid

(2) ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น หมู่ —OH หรือ —R หมู่แทนที่เหล่านี้จะก่อกัมมันต์ให้กับวงเบนซีนซึ่งจะเพิ่มความว่องไวแก่ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ อิเล็กโทรไฟล์จะเข้าเกาะที่วงเบนซีนวงเดียวกับวงที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนเพราะเป็นวงกัมมันต์ที่แรงกว่า หมู่แทนที่ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจะกำหนดให้อิเล็กโทรไฟล์เข้าเกาะที่ตำแหน่งออร์โทหรือพาราของหมู่ให้อิเล็กตรอน

ถ้าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนอยู่ที่ตำแหน่ง 1 ของแนพทะลีน อิเล็กโทรไฟล์ส่วนใหญ่จะเข้าเกาะที่ตำแหน่ง 4 จะมีอิเล็กโทรไฟล์ส่วนน้อยที่เข้าเกาะที่ตำแหน่ง 2 ตำแหน่ง 4 เป็นตำแหน่งที่กัมมันต์เป็นสองเท่า เพราะเป็นตำแหน่งแอลฟาของแนพทะลีนและเป็นตำแหน่งพาราของหมู่แทนที่ด้วย

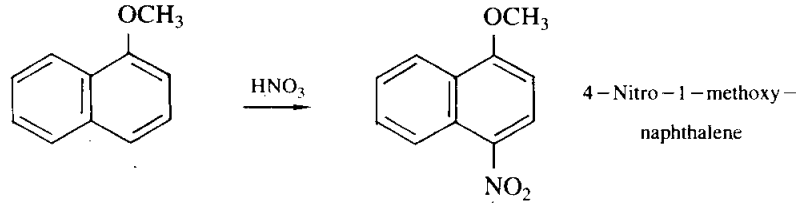
ถ้าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนอยู่ที่ตำแหน่ง 2 ของแนพทะลีน อิเล็กโทรไฟล์จะเข้าเกาะที่ตำแหน่ง 1 ในวงเบนซีนวงเดียวกัน ซึ่งเป็นตำแหน่งแอลฟาของแนพทะลีนและเป็นตำแหน่งออร์โทของหมู่แทนที่ด้วย ดังตัวอย่างต่อไปนี้



(5.23)

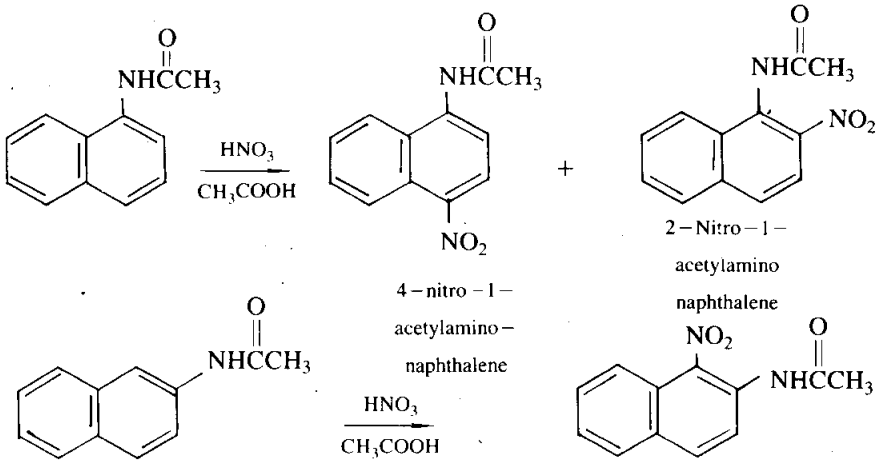
1 – Methyl – 4 – nitro – naphthalene (มาก)

1 – Methyl – 2 – nitro – naphthalene (เล็กน้อย)



4 – Nitro – 1 – methoxy – naphthalene

(5.24)



4 – nitro – 1 – acetylamino – naphthalene

2 – Nitro – 1 – acetylamino naphthalene

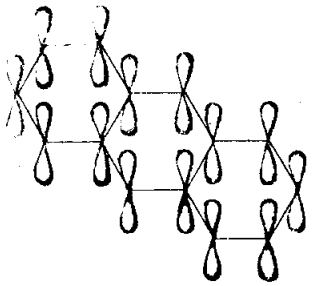
(5.25)

1 – Nitro – 2 – acetylamino – naphthalene

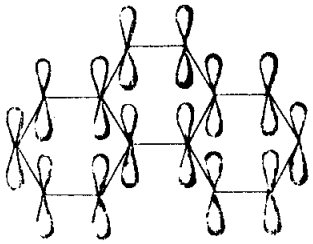
(5.26)

5.2 แอนทระซีนและฟีแนนทรีน

แอนทระซีนและฟีแนนทรีนเป็นไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน เพราะมีสูตรโมเลกุล (molecular formula) เหมือนกัน คือ $C_{14}H_{10}$ ประกอบด้วยวงเบนซีนสามวงมาหลอมติดกัน แต่วงเบนซีนทั้งสามวงของแอนทระซีนหลอมติดกันเป็นแนวตรง ส่วนวงเบนซีนทั้งสามวงของฟีแนนทรีนหลอมติดกันเป็นแนวโค้ง ทุกคาร์บอนอยู่ระนาบเดียวกันเป็น sp^2-ไฮบริไดซ์ และมี p-ออร์บิทัลทั้งหมดขนานกันและตั้งฉากกับระนาบโมเลกุล ดังภาพ 5.4



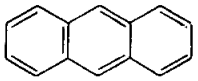
Anthracene



Phenanthrene

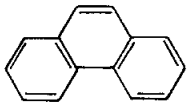
ภาพ 5.4 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแอนทระซีนและฟิแนนท์รีน

ถ้าจะเปรียบเทียบเสถียรภาพในทางอุณหพลศาสตร์แล้ว ฟิแนนทรีนเสถียรกว่าแอนทระซีนประมาณ 6 กิโลแคลอรี/โมล



Anthracene

ΔH_f^o = +55.2 กิโลแคลอรี/โมล

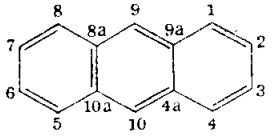


Phenanthrene

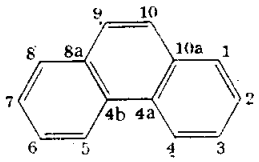
ΔH_f^o = +49.5 กิโลแคลอรี/โมล

จากการคำนวณพลังงานเรโซแนนซ์ก็ได้ผลที่สอดคล้องกัน คือ แอนทระซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 84 กิโลแคลอรี/โมล ส่วนฟิแนนทรีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 91 กิโลแคลอรี/โมล ในขณะที่เบนซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล จะเห็นได้ว่าพลังงานเรโซแนนซ์ของแอนทระซีนและฟิแนนทรีนมีค่ามากกว่าผลรวมพลังงานเรโซแนนซ์ของวงเบนซีนสองวงเพียงเล็กน้อย ซึ่งหมายความว่าวงเบนซีนที่สามของแอนทระซีนและฟิแนนทรีนมีส่วนช่วยเพิ่มพลังงานเรโซแนนซ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

5.2.1 การเรียกชื่อ



anthracene

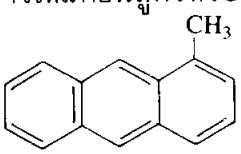


phenanthrene

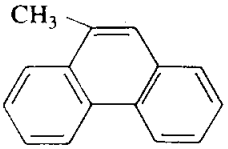
การเรียกชื่ออนุพันธ์ของแอนทระซีนและฟิแนนทรีนในระบบ IUPAC ได้กำหนดตำแหน่งที่คาร์บอนต่าง ๆ เป็นตัวเลข คาร์บอนตรงรอยต่อของวงเบนซีนมีตำแหน่งตามตัวเลขของคาร์บอนตัวก่อนแล้วตามด้วยอักษร a, b, ... ตามลำดับ

การเรียกชื่อแอนทระซีนและฟิแนนทรีนที่ถูกรีดิวซ์เพียงบางส่วน จะต้องระบุตำแหน่งและจำนวนไฮโดรเจนที่เติมเข้าไปหน้าชื่อซึ่งขึ้นต้นด้วยคำว่า "hydro" และตามด้วยชื่อสารเดิมก่อนถูกรีดิวซ์

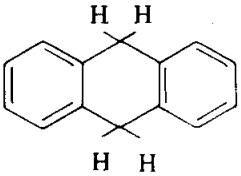
การเรียกชื่อแอนทระซีนและฟิแนนทรีนที่ถูกรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ ให้ใช้คำว่า "perhydro" นำหน้าชื่อสารเดิมก่อนถูกรีดิวซ์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



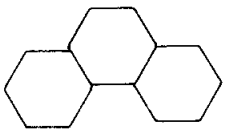
1 – Methylanthracene

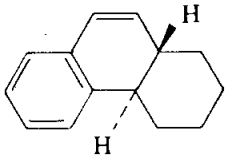


9 – Methylphenanthrene



9,10 – Dihydroanthracene


Perhydrophenanthrene

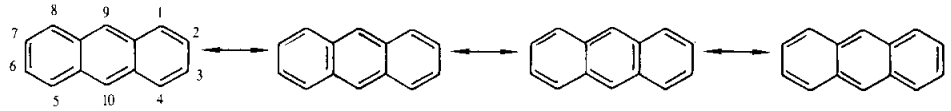


trans – 1,2,3,4,4a,10a – Hexahydrophenanthrene

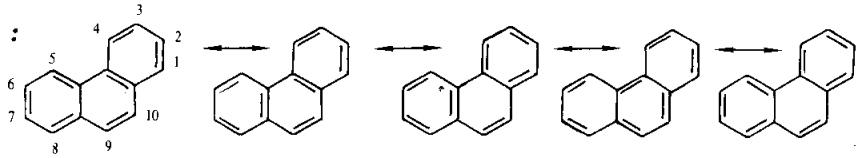
5.2.2 โครงสร้างโมเลกุลของแอนทระซีนและฟิแนนทรีน แอนทระซีนและฟิแนนทรีนเป็นสารประกอบแอโรแมทิก มีอะตอมมิกออร์บิทัลชนิดเดียวกับแนพทะลีน โครงสร้างของแอนทระซีนและฟิแนนทรีนจึงเป็นวงแบน ทุกคาร์บอนอะตอมเป็น sp^2–ไฮบริไดซ์ (ภาพ 5.4) มีกลุ่มหมอกพายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล

แอนทระซีนมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้สี่แบบ ส่วนฟีแนนทรีนมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ห้าแบบ ดังต่อไปนี้

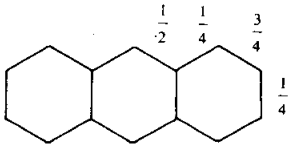
แอนทระซีน :



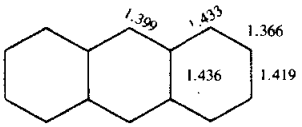
ฟีแนนทรีน :



ถ้าสมมติว่าแต่ละโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่างก็เป็นส่วนหนึ่งของเรโซแนนซ์ไฮบริด ดังนั้น พันธะระหว่าง C–1 กับ C–2 ของแอนทระซีนมีสภาพพันธะคู่เท่ากับ $\frac{3}{4}$ และมีขนาดสั้นกว่าพันธะระหว่าง C–2 กับ C–3 ซึ่งมีสภาพพันธะคู่เท่ากับ $\frac{1}{4}$ เท่านั้น จากการวัดความยาวพันธะในแอนทระซีนพบว่า พันธะระหว่าง C–1 และ C–2 สั้นกว่าพันธะระหว่าง C–2 และ C–3 จริง

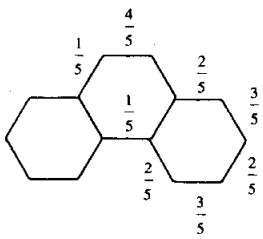


สภาพพันธะคู่



ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะที่ไม่เท่ากันในสารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิกจะเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นในฟีแนนทรีน พันธะระหว่าง C–9 และ C–10 ในฟีแนนทรีนมีลักษณะพันธะคู่เท่ากับ $\frac{4}{5}$ จากการทดลองได้พิสูจน์ว่าพันธะระหว่าง C–9 กับ C–10 มีสมบัติดังเช่นสมบัติของพันธะคู่โดยทั่วไป

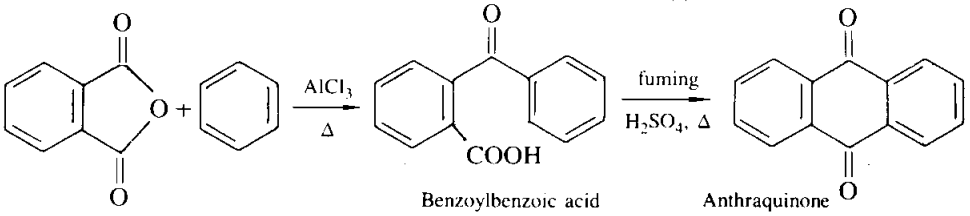


สภาพพันธะคู่

5.2.3 สมบัติทางกายภาพ แอนทระซีนมีจุดหลอมเหลว 216° วาวแสงเป็นแสงสีน้ำเงิน การวาวแสง (fluorescence) จะลดลงถ้ามีสิ่งเจือปนเพิ่มขึ้น ส่วนฟิแนนทรีนมีจุดหลอมเหลว 101° เป็นสารไม่มีสีและไม่วาวแสง แต่ถ้าละลายในตัวทำละลายเบนซีน ฟิแนนทรีนจะวาวแสงสีน้ำเงิน

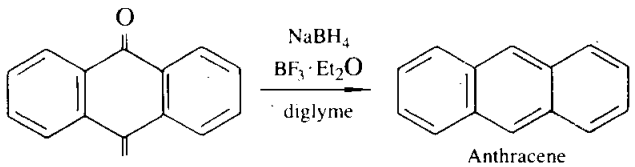
5.2.4 การเตรียม แอนทระซีนและฟิแนนทรีนหาได้จากธรรมชาติในน้ำมันดินซึ่งเมื่อแยกออกมาได้จะมีความบริสุทธิ์เพียงพอที่จะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ แต่ถ้าต้องการสังเคราะห์แอนทระซีนและฟิแนนทรีนก็มีวิธีเตรียมดังนี้

5.2.4.1 ปฏิกิริยาเอซิเลชัน แอนทระซีนและอนุพันธ์ของแอนทระซีนสังเคราะห์ได้จากแทลิกแอนไฮไดรด์กับสารประกอบของเบนซีน (เปรียบเทียบกับวิธีของฮาเวิร์ท) ดังสมการ 5.27



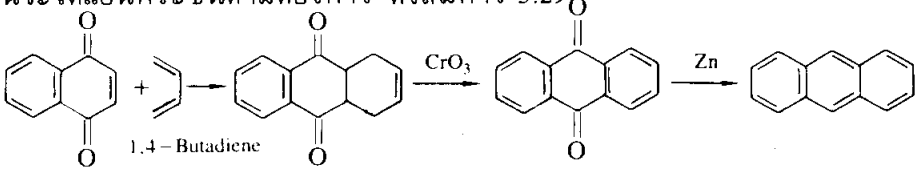
Benzoylbenzoic acid Anthraquinone (5.27)

แอนทระควิโนนถูกรีดิวซ์เป็นแอนทระซีนได้โดยใช้ตัวรีดิวซ์ได้หลายชนิด แต่ถ้าใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์กับโบรอนฟลูออไรด์ในอีเทอร์จะสะดวกกว่า ดังสมการ 5.28



Anthraquinone Anthracene (73%) (5.28)

5.2.4.2 ปฏิกิริยาดีลส์ออลเดอร์ แอนทระซีนสามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาดีลส์-ออลเดอร์ โดยใช้ 1,4–naphthoquinone ทำปฏิกิริยากับ butadiene ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกออกซิไดส์ด้วยโครเมียมไทรอกไซด์ในกรดอะซีติกล้วน ขั้นต่อไปจึงรีดิวซ์ด้วยผงสังกะสีแล้วกลั่นจะได้แอนทระซีนตามต้องการ ดังสมการ 5.29

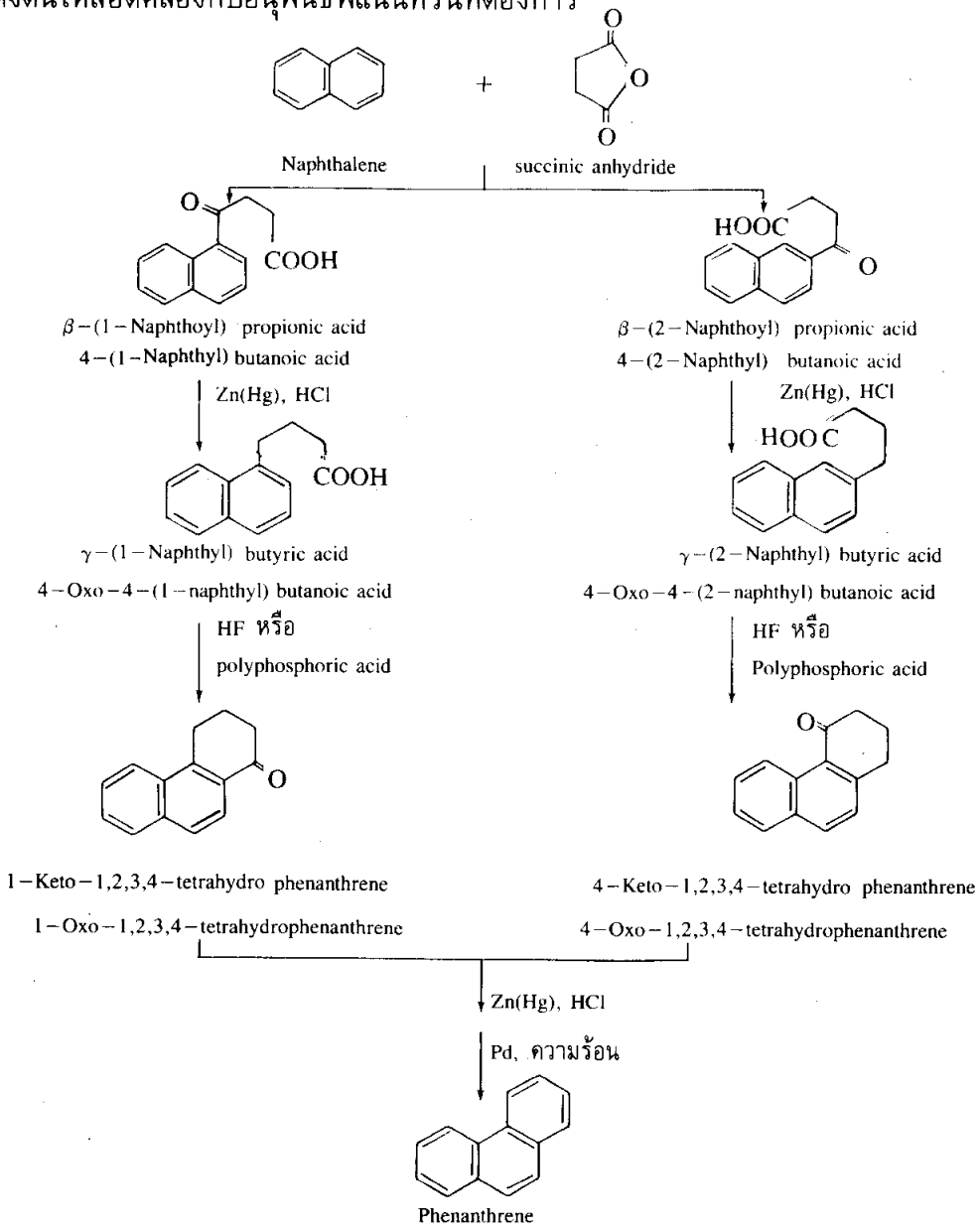


1,4–Naphthoquinone 1,4–Butadiene (5.29)

5.2.4.3 การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท ฟิแนนทรีนเตรียมได้โดยวิธีของฮาเวิร์ท โดยใช้แนพทะลีนแทนเบนซีน ทำปฏิกิริยาเอซิเลชันกับซักซินิกแอนไฮไดรด์ ที่ตำแหน่ง 1 และ 2 (แผนปฏิกิริยา 5.6) ผลผลิตทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้เป็นสารบริสุทธิ์ แต่ละไอโซ-

เมอร์สามารถใช้เตรียมฟิแนนทรีนได้ เป็นที่น่าสังเกตว่า โซ่กิ่งของ γ-(2-naphthyl) butyric acid ม้วนเป็นวงเข้าเกาะกับคาร์บอนของแนพทะลีนที่ตำแหน่ง 1 แทนที่จะเป็นตำแหน่ง 3 ซึ่งจะสังเคราะห์เป็นแอนทระซีนต่อไปได้ เหตุผลก็คือ โซ่กิ่งดังกล่าวเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจึงเหนี่ยวนำทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 (หัวข้อ 5.1.5.4)

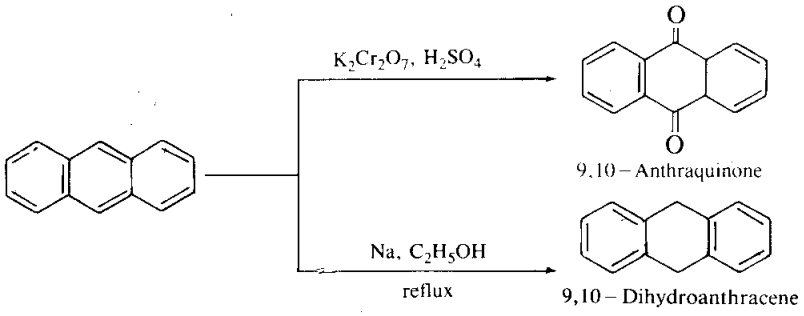
อนุพันธ์ของฟิแนนทรีนเตรียมได้โดยใช้วิธีสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท แต่ต้องเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นให้สอดคล้องกับอนุพันธ์ฟิแนนทรีนที่ต้องการ



แผนปฏิกิริยา 5.6 *การเตรียมฟิแนนทรีนตามวิธีสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท*

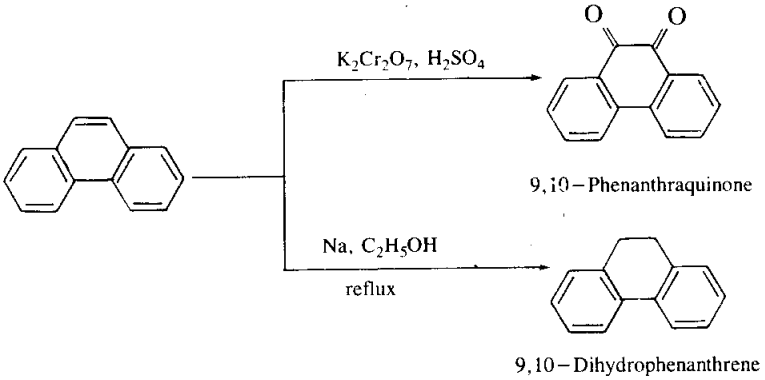
5.2.5 สมบัติทางเคมี

5.2.5.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน แอนทระซีนและฟิแนนทรีนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่าแนพทะลีน ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันในแอนทระซีนและฟิแนนทรีนเกิดที่ตำแหน่ง 9 และ 10 ดังตัวอย่างต่อไปนี้



(5.30)

(5.31)



(5.32)

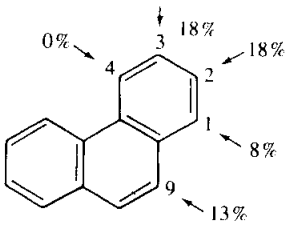
(5.33)

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน แอนทระซีนและฟิแนนทรีนได้สูญเสียวงเบนซีนวงกลางไป ทำให้แอนทระซีนสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ $84-(2\times36)$ หรือ 12 กิโลแคลอรี/โมล และฟิแนนทรีนสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ $92-(2\times36)$ หรือ 20 กิโลแคลอรี/โมล แต่วงเบนซีนทั้งสองของฟิแนนทรีนที่ไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ยังสามารถคอนจูเกตกันได้ จึงทำให้ฟิแนนทรีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เพิ่มขึ้นประมาณ 0–8 กิโลแคลอรี/โมล ดังนั้นพลังงานเรโซแนนซ์ของฟิแนนทรีนจึงสูญเสียไปไม่ถึง 20 กิโลแคลอรี/โมล

ถ้าสมมติว่าแอนทระซีนและฟิแนนทรีนยอมสูญเสียวงเบนซีนวงข้าง ๆ ไปวงหนึ่งแทนที่จะเป็นวงกลาง แอนทระซีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์มากขึ้น กล่าวคือ จะสูญเสียพลังงาน

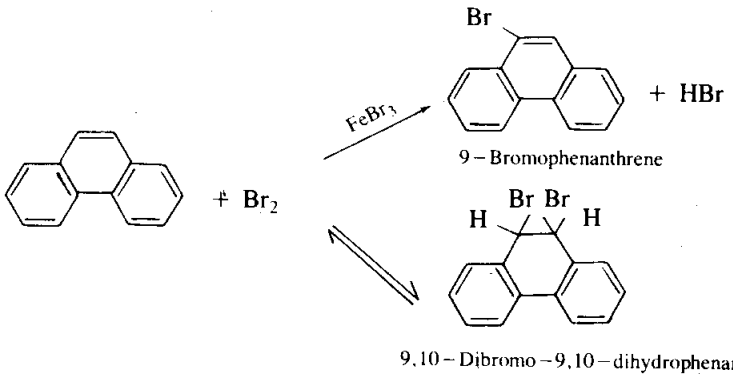
เรโซแนนซ์เท่ากับ 84–61 หรือ 23 กิโลแคลอรี/โมล และฟิแนนทรีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์มากขึ้นเช่นเดียวกัน คือเท่ากับ 92–61 หรือ 31 กิโลแคลอรี/โมล ดังนั้น แอนทระซีนและฟิแนนทรีนจึงเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง 9 และ 10 เพื่อต้องการสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์เป็นจำนวนที่น้อยกว่า

5.2.5.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ ทั้งแอนทระซีนและฟิแนนทรีนทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้ แต่ผลผลิตที่ได้ (ยกเว้นบางปฏิกิริยา) มักไม่มีประโยชน์ในทางสังเคราะห์ เพราะเป็นผลผลิตผสมซึ่งประกอบด้วยสารประกอบที่มีหมู่แทนที่หมู่เดียวที่มีการแทนที่ที่ตำแหน่งแตกต่างกัน และมีผลผลิตที่เป็นสารประกอบที่มีหมู่แทนที่มากกว่าหนึ่งหมู่ในสารประกอบเดียวกันผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์สามารถควบคุมได้โดยใช้ภาวะปฏิกิริยาที่เหมาะสม กล่าวคือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ตัวทำละลาย หรือตัวเร่งปฏิกิริยา จะสามารถเอื้ออำนวยให้ผลผลิตของไอโซเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งมีผลได้สูงกว่าไอโซเมอร์ตัวอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น ฟิแนนทรีนทำปฏิกิริยาซัลฟะเนชันที่อุณหภูมิ 60° ให้ผลผลิตผสมที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกเกาะกับฟิแนนทรีนที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 4 และ 9 (ภาพ 5.5) แต่ที่อุณหภูมิ 120° จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่ที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 และ 3 เท่านั้น



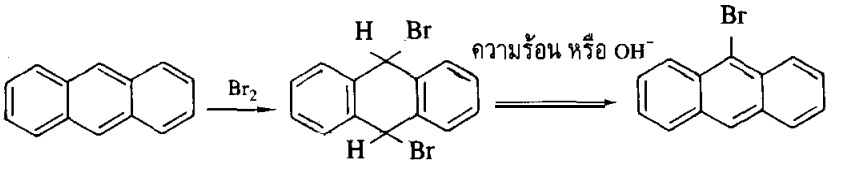
ภาพ 5.5 ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาซัลฟะเนชันในฟิแนนทรีน

ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของแอนทระซีนและฟิแนนทรีนเกิดที่ตำแหน่ง 9 (9–bromophenanthrene) มีประโยชน์ในการเตรียมอนุพันธ์ของฟิแนนทรีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง 9) ดังสมการต่อไปนี้



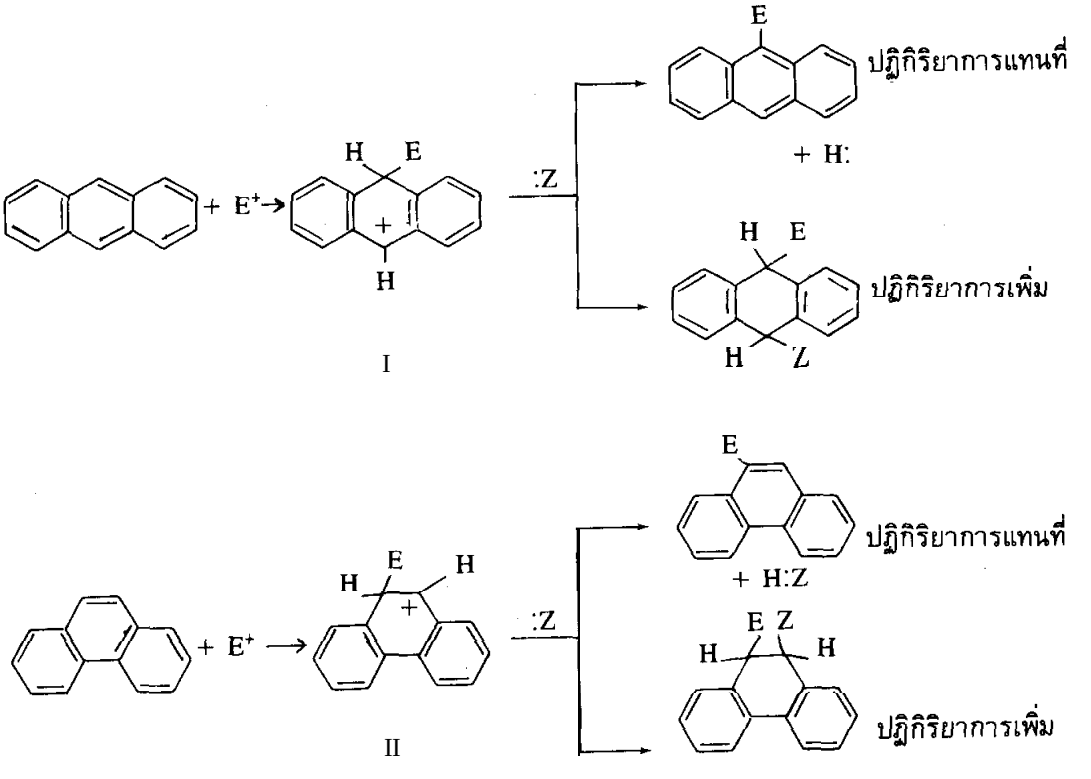
(5.34)

(5.35)



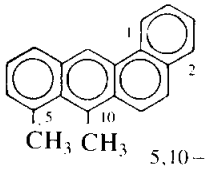
(5.36)

กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการเพิ่มของแอนทระซีนและฟีแนนทรีนแสดงในแผนปฏิกิริยา 5.7 คาร์โบแคตไอออน I และ II เสถียรที่สุด เพราะสามารถรักษาวงเบนซีนไว้ได้ถึงสองวงจากจำนวนเดิมสามวง คาร์โบแคตไอออนทั้งสองนี้อาจขจัดโปรตอนออกไปกลายเป็นผลผลิตชนิดแทนที่ หรือให้เบสเข้าเกาะกลายเป็นผลผลิตชนิดการเพิ่ม

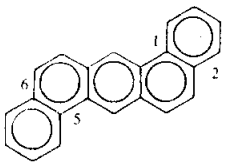


แผนปฏิกิริยา 5.7 *กลไกปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการเพิ่มของแอนทระซีนและฟีแนนทรีน*

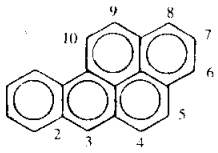
สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมทิกได้รับความสนใจมากขึ้น เพราะส่วนใหญ่เป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) สารที่เป็นอันตรายมาก ๆ มักเป็นอนุพันธ์ของ 1,2–benzanthracene ดังตัวอย่างต่อไปนี้



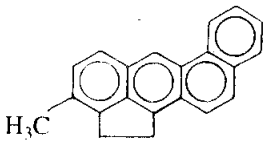
5,10–Dimethyl–1,2–benzanthracene



1,2,5,6–Dibenzanthracene



1,2–Benzopyrene



3–Methylcholanthrene

คำถามบทที่ 5

5.1 Mononitronaphthalene และ dinitronaphthalene มีไอโซเมอร์ได้อย่างละกี่ไอโซเมอร์

5.2 จงเขียนสูตรโครงสร้างและชื่อของผลผลิตจากปฏิกิริยาของแนพทะลีนกับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

(1) CrO_3, CH_3COOH
(2) O_2, V_2O_5
(3) Na, C_2H_5OH
(4) Na, $C_5H_{11}OH$
(5) H_2, Ni
(6) HNO_3, H_2SO_4
(7) Br_2
(8) conc. H_2SO_4, 80°
(9) conc. H_2SO_4, 160°
(10) CH_3COCl, $AlCl_3$, CS_2
(11) CH_3COCl, $AlCl_3$, $PhNO_2$
(12) succinic anhydride, $AlCl_3$, $PhNO_2$

5.3 แนพทะลีนถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยปฏิกิริยาตามขั้นตอนต่อไปนี้

แนพทะลีน + Na, C_2H_5OH ⟶ A($C_{10}H_{12}$)

A + succinic anhydride, $AlCl_3$ ⟶ B($C_{14}H_{16}O_3$)

B + Zn(Hg) + HCl ⟶ C ($C_{14}H_{18}O_2$)

C + anhydrous HF ⟶ D ($C_{14}H_{16}O$)

D + Zn(Hg) + HCl ⟶ E ($C_{14}H_{18}$)

E + Pd/C + ความร้อน ⟶ F ($C_{14}H_{10}$) + $4H_2$

อยากทราบว่า F คืออะไร

5.4 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จาก 1−nitronaphthalene และเลือกใช้สารอนินทรีย์หรือสารประกอบแอลิแฟทิกได้ตามต้องการ

(1) 1−naphthylamine
(2) α−iodonaphthalene
(3) α−naphthonitrile
(4) α−naphthoic acid
(5) α−naphthoyl chloride
(6) 1−naphthyl ethyl ketone
(7) 1−(*n*−propyl) naphthalene
(8) α−naphaldehyde
(9) (1−naphthyl) methanol
(10) 1−chloromethylnaphthalene

5.5 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จาก 1–bromonaphthalene และให้ใช้สารอนินทรีย์หรือสารประกอบแอลิแฟทิกได้ตามต้องการ

(1) 1–naphthylmagnesium bromide

(2) 1–naphthalenecarboxylic acid

(3) 2–(1–naphthyl)–2–propanol

(4) 1–isopropylnaphthalene

(5) 1–naphthylcarbinol ($1-C_{10}H_7CH_2OH$)

(6) 1–(1–naphthyl) ethanol

(7) 2–(1–naphthyl) ethanol

5.6 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาเอซิเลชันของแนพทะลีน

(1) 2–ethylnaphthalene

(2) 2–(2–naphthyl)–2–butanol

(3) 2–(*sec*–butyl) naphthalene

(4) 1–(2–naphthyl) ethanol

(5) γ–(2–naphthyl) butyric acid

5.7 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากแนพทะลีนและสารอื่น ๆ ได้ตามต้องการ

(1) 2–bromonaphthalene

(2) β–naphthonitrile

(3) β–naphthoic acid

(4) β–naphthaldehyde

5.8 จงบอกตำแหน่งการแทนที่ พร้อมทั้งชื่อและสูตรโครงสร้างของผลผลิตจากปฏิกิริยาต่อไปนี้

(1) 1–methylnaphthalene + Br_2

(2) 1–methylnaphthalene + HNO_3 + H_2SO_4

(3) 1–methylnaphthalene + CH_3COCl + $AlCl_3$

(4) 2–methylnaphthalene + CH_3COCl + $AlCl_3$

(5) 2–nitronaphthalene + Br_2

(6) 2–methoxynaphthalene + Br_2

5.9 จงให้เหตุผลที่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่งตามที่ปรากฏในผลผลิต

(1) 2–methoxynaphthalene + CH_3COCl + $AlCl_3$ + CS_2 ⟶ 1–aceto compound

(2) 2–methoxynaphthalene + CH_3COCl + $AlCl_3$ + $PhNO_2$ ⟶ 6–aceto compound

(3) 2–methylnaphthalene + H_2SO_4 $\xrightarrow{> 100^\circ}$ 6–sulfonic acid

(4) 2,6–dimethylnaphthalene + H_2SO_4 $\xrightarrow{40^\circ}$ 8–sufonic acid

(5) 2,6–dimethylnaphthalene + H_2SO_4 $\xrightarrow{140^\circ}$ 3–sulfonic acid

(6) 2–naphthalenesulfonic acid + HNO_3 + H_2SO_4 ⟶ 5–nitro + 8–nitro compounds

5.10 จงแสดงวิธีเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากเบนซีน และให้ใช้สารอนินทรีย์และสารประกอบแอลิแฟทิกได้ตามต้องการ

(1) 2–methylnaphthalene (2) 1–methylnaphthalene

5.11 ในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ถ้าวงเบนซีนข้างใดข้างหนึ่งของแอนทระซีนถูกทำลาย แอนทระซีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์จำนวนเท่าใด

5.12 จงเขียนสูตรโครงสร้างของ A–I จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2–methylphenanthrene และบอกชื่อปฏิกิริยาของแต่ละขั้นตอนด้วย

แนพทะลีน + CH_3CH_2COCl + $AlCl_3$ $\xrightarrow{PhNO_2}$ A ($C_{13}H_{12}O$)

A + Br_2 ⟶ B ($C_{13}H_{11}OBr$)

B + $CH(COOC_2H_5)_2^-Na^+$ ⟶ C ($C_{20}H_{22}O_5$)

C $\xrightarrow{KOH,\ H_2O,\ \Delta}$ D $\xrightarrow{HCl}$ E $\xrightarrow{\text{ความร้อน}}$ F ($C_{15}H_{14}O_3$) + CO_2

F + Zn(Hg) + HCl ⟶ G ($C_{15}H_{16}O_2$)

G $\xrightarrow{\text{polyphosphoric acid}}$ H ($C_{15}H_{14}O$)

H + Zn(Hg) + HCl ⟶ I ($C_{15}H_{16}$)

I $\xrightarrow{Pd,\ \Delta}$ 2–methylphenanthrene

☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆