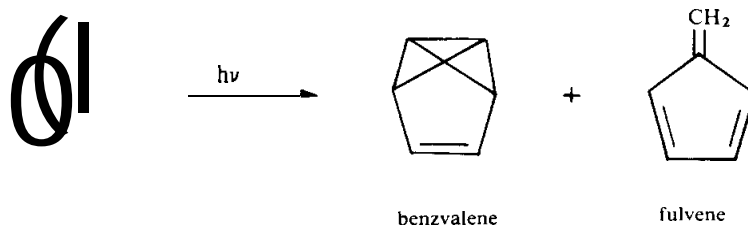


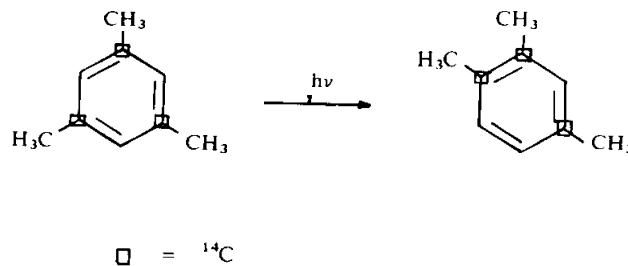
บทที่ 4 โฟโตเคมีของสารประกอบอะโรมาติก

4.1 Isomerization ของเบนซีนและสารอนุพันธ์

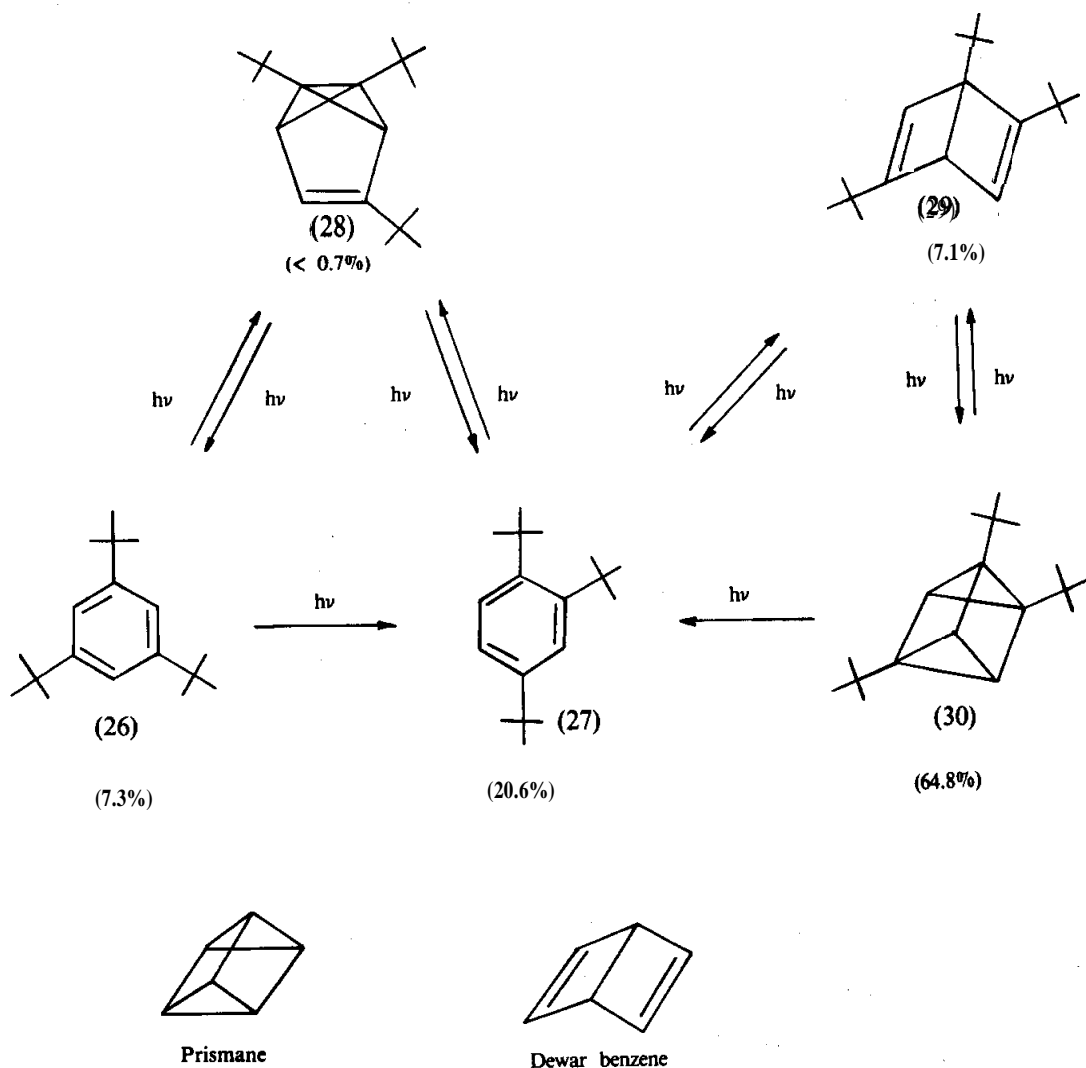
สารประกอบอะโรมาติกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโฟโตเคมีได้หลายประการ การเปลี่ยนแปลงทางโฟโตเคมีของสารอนุพันธ์ของเบนซีนที่เกิดขึ้นเป็นข้อแตกต่างอย่างตรงกันข้ามของระบบอะโรมาติกในข้อที่มีเสถียรภาพต่อความร้อน การจัดตัวใหม่ทางโฟโตเคมี (photochemical rearrangement) ของสารอนุพันธ์ชนิดธรรมดาของเบนซีนเป็นวิธีการโดยตรงที่ทำให้ได้โมเลกุลที่มีความเครียดสูง ตัวอย่างเช่น เมื่อฉายรังสีให้แก่เบนซีนเองจะได้ benzvalene และ fulvene



นอกจากนี้ alkylbenzenes จะเกิด isomerization ทางโฟโตเคมีได้อิโซเมอร์ต่าง ๆ ของ alkylbenzenes ตัวอย่างเช่น เมื่อฉายรังสีให้แก่ 1, 3, 5-trimethylbenzene จะเกิด isomerization ไปเป็น 1, 2, 4-trimethylbenzene เมื่อทำการศึกษาโดยวิธีกำหนดตำแหน่งด้วย

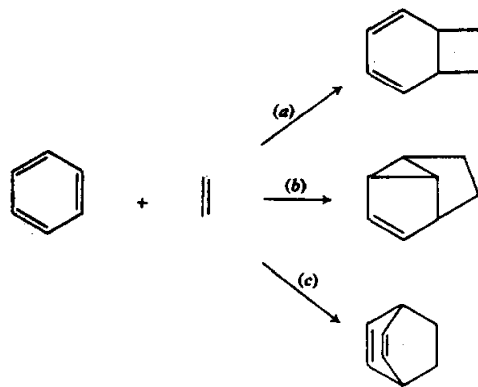


คาร์บอน-14 (^{14}C -labelling) ดังแสดงข้างต้น ปรากฏว่ามีการจัดตัวของคาร์บอนอะตอมในวงเบนซีนเกิดขึ้น ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับกระบวนการเปลี่ยนแปลงที่สลับซับซ้อนนี้ ได้มาจากการศึกษาโฟโตเคมีของ 1, 3, 5-tri-*tert*-butylbenzene และ 1, 2, 4-tri-*tert*-butylbenzene ในระบบดังกล่าวนี้ จะเกิด pseudo-equilibrium (photostationary state) ระหว่างสารต่าง ๆ คือ สารอนุพันธ์ของ benzvalene, สารอนุพันธ์ของ prismane สารอนุพันธ์ของ Dewar benzene รวมทั้ง 1, 3, 5- และ 1, 2, 4-tri-*tert*-butylbenzenes

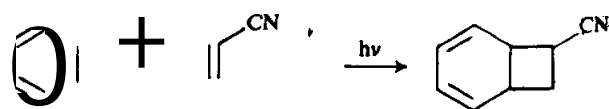
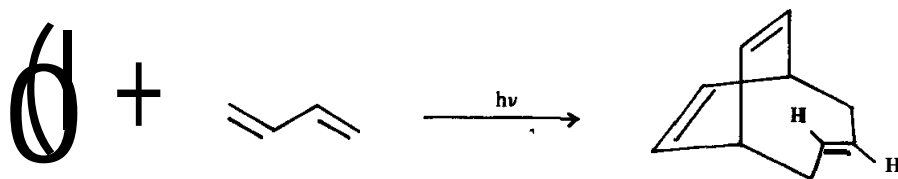
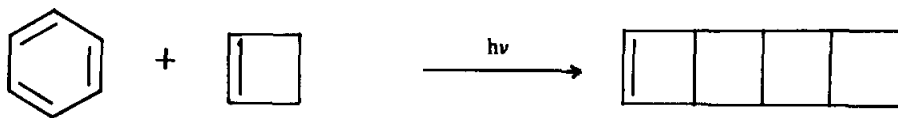
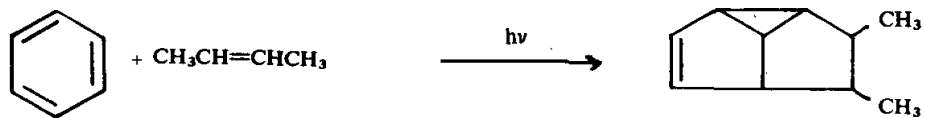


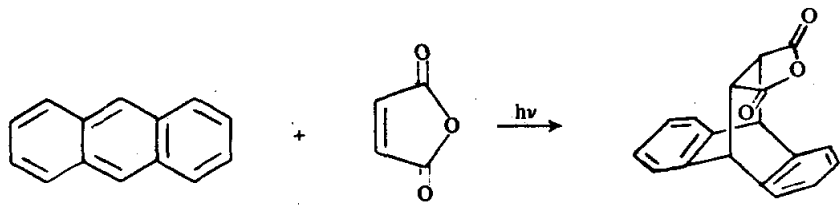
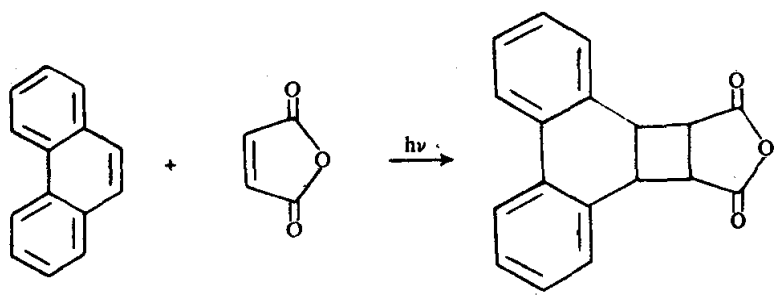
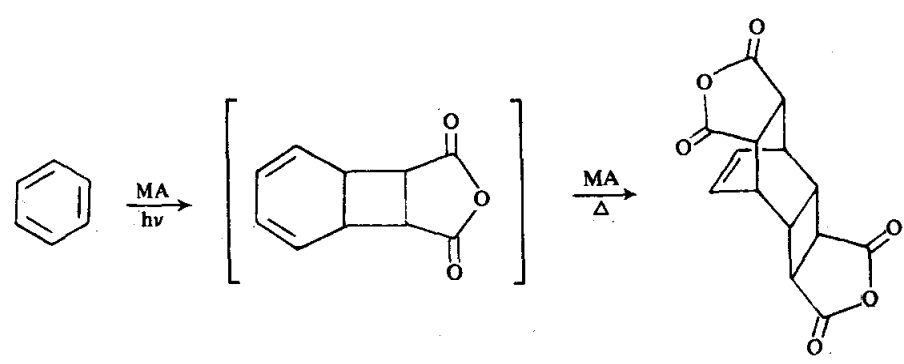
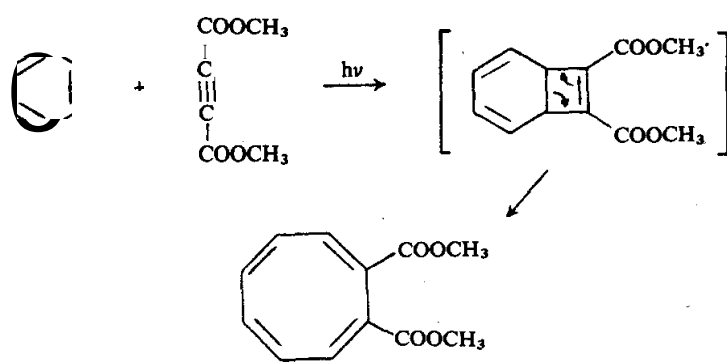
4.2 ปฏิกริยา addition ของวงเบนซีน

สารอนุพันธ์ของเบนซีนทำปฏิกริยา addition กับระบบที่ไม่อิ่มตัว เช่น โอลิฟิน ไดอีน และพวกอะเซทิลีนได้ ปฏิกริยาอาจเกิดแบบ 1, 2- หรือ 1, 3- หรือ 1, 4- addition



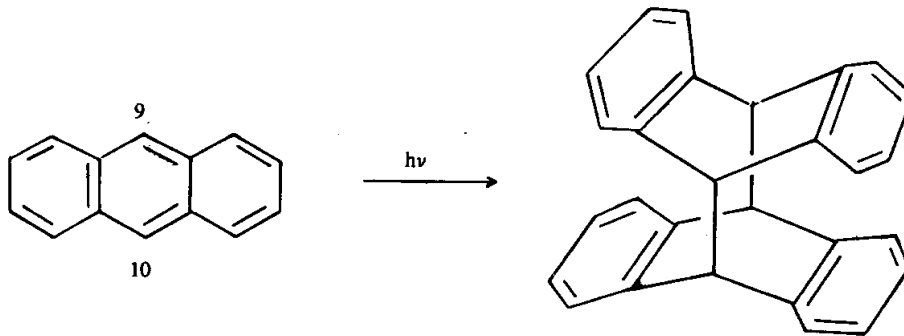
หมายเหตุ (a), (b) และ (c) เป็น 1, 2 - 1, 3- และ 1, 4 - addition ตามลำดับ



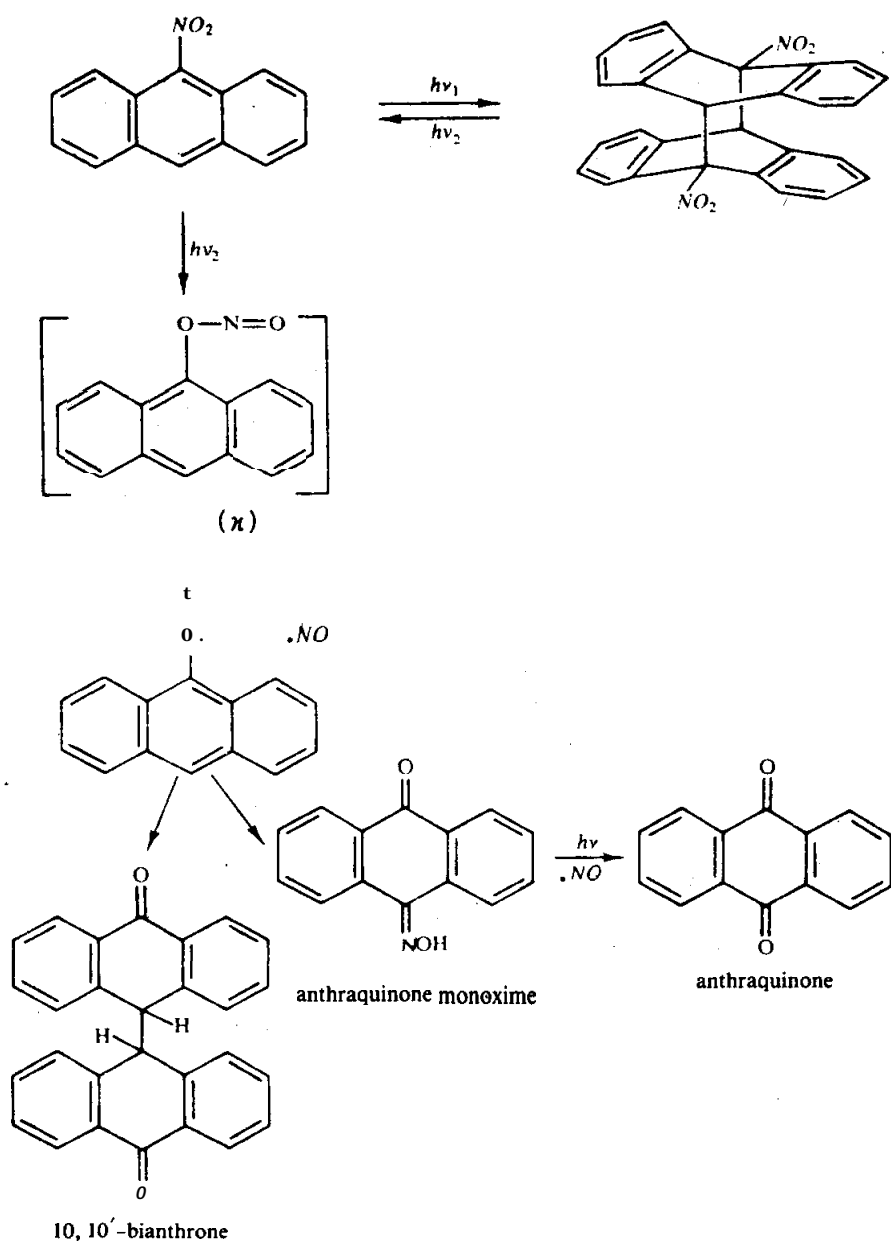


4.3 Photodimerization ของสารประกอบอะโรมาติก

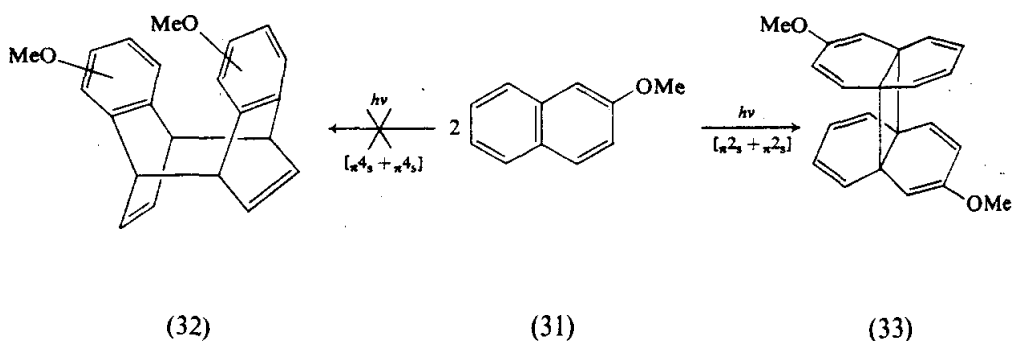
สารประเภทแนพทาลีน แอนทราซีน และสารอนุพันธ์ รวมทั้ง polyacenes อื่น ๆ จะเกิด photodimerization ได้ ตัวอย่างเช่น แอนทราซีน 2 โมเลกุลจะก่อพันธะกันที่ตำแหน่ง 9 และ 10 ได้ไดเมอร์ ถ้ามีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 9 จะได้ไดเมอร์ที่ต่อกันแบบ



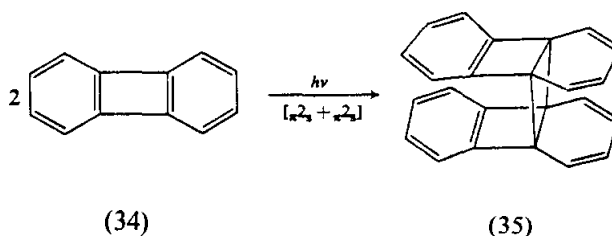
head-to-tail แอนทราซีนบางชนิดนั้น ธรรมชาติของปฏิกิริยาโฟโตเคมีจะขึ้นกับความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ถ้ารังสีที่ใช้มีความยาวคลื่นที่ยาว มักจะเกิด photodimerization ส่วนรังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นจะเกิดกระบวนการอื่นมากกว่า การที่ปฏิกิริยาโฟโตเคมีขึ้นกับความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้เนื่องจาก (หรืออย่างน้อยก็เนื่องจากบางส่วน) การแตกหักทางโฟโตเคมี (photochemical cleavage) ของไดเมอร์เมื่อใช้รังสีที่มีความยาวคลื่นสั้น (คือมีพลังงานสูง) ตัวอย่างเช่น เมื่อฉายรังสีความยาวคลื่นที่ยาวให้แก่ 9-nitroanthracene จะได้ไดเมอร์ แต่ถ้าใช้รังสีที่มีความยาวคลื่นที่สั้นจะได้ไนตริกออกไซด์ anthraquinone, anthraquinone monoxide และ 10, 10'-bianthrone สารผลิตภัณฑ์พวกหลังนี้ เข้าใจว่าเกิดผ่าน 9-anthryl nitrite (x)



เมื่อใช้ 2-methoxynaphthalene (31) แทนที่จะเกิดไดเมอร์ (32) แต่กลับได้ไดเมอร์



(33) แทน ตัวอย่างที่คล้ายคลึงกันนี้ได้แก่ปฏิกิริยาโฟโตเคมีของ biphenylene (34) ได้ไดเมอร์ (35)



การกระจายของอิเล็กตรอน (electron distribution) ในสภาวะเร้าอาจจะแตกต่างไปจากในสภาวะปกติได้มาก ตัวอย่างนี้จะเห็นได้ชัดในกรณีของพวกอะโรมาติก เช่น การเปรียบเทียบความแตกต่างในค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) ของพวกฟีนอลในสภาวะเร้ากับสภาวะปกติ ความแตกต่างนี้เราวัดได้ค่อนข้างง่าย เพราะการเกิด fluorescence จากฟีนอลเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นต่างกับกับกรณีของ phenolate ion ถ้าฟีนอลดูดกลืนรังสีแล้วที่สภาวะเร้าจะเป็นกรดแก่ (strong acid) ก็จะเกิดการแตกตัว (dissociation) และจะเกิด fluorescence จาก phenolate ion เมื่อเราปรับค่า pH ของสารละลาย เราจะหาค่าคงที่ของการแตกตัวของสภาวะเร้าได้ ผลจากการทดลองกับ 2-naphthol และ 2-naphthylamine ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ขอให้สังเกตว่า S_0 และ S_1 จะมีค่า pK_a ที่แตกต่างกัน

มาก แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างสำคัญในเรื่องความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ค่า pK_a ของสถานะ T_1 นั้นใกล้เคียงกับสถานะ S_0

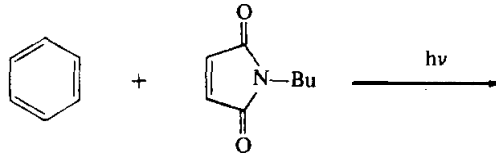
ตารางที่ 4.1 ค่า pK_a ของสารประกอบบางชนิดที่สถานะปรกติและสถานะเร้า

Compound	pK_a		
	S_0	S_1	T_1
2 - naphthol	9.5	3.1	8.1
2 - naphthylamine	4.1	-2.0	3.3

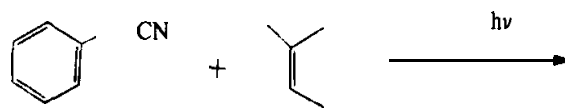
แบบฝึกหัดที่ 4

1. จากปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้ จงหาว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคืออะไร

(1)



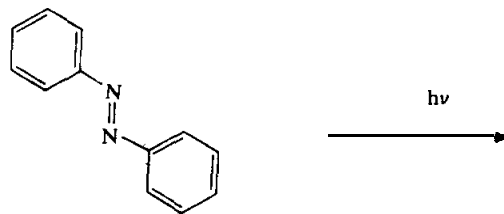
(2)



(3)

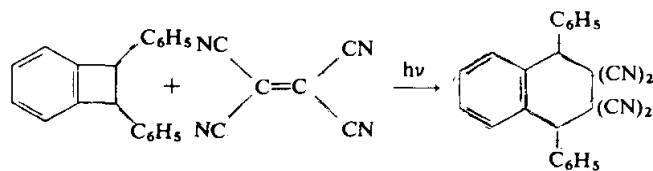


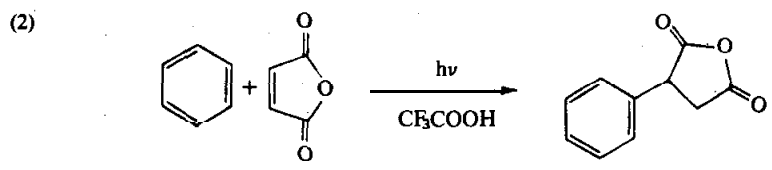
(4)



2. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้

(1)





3. เบนซีนและ maleic anhydride ทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีได้ 1 : 2-adduct (A) เมื่อให้มี fumaronitrile (คือ *trans* - NC—CH=CH—CN) อยู่ในส่วนผสมของปฏิกิริยาดังนี้ ก็ จะยังคงได้ adduct (A) เท่านั้น แต่ถ้ามี tetracyanoethylene อยู่ จะได้ adduct (B) ให้ อธิบายผลที่ได้นี้

