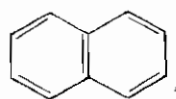


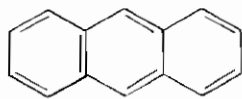
## บทที่ 5

# สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมติก

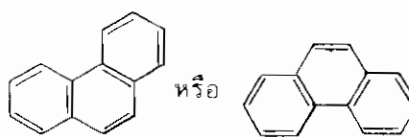
สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมติก (polynuclear aromatic compound) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยวงเบนซีนสองวงหรือมากกว่าสองวงมาต่อกัน โดยที่วงเบนซีนแต่ละคู่ที่มาต่อกันจะใช้พันธะ C-C ร่วมกันอยู่หนึ่งพันธะ สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมติกที่พบเห็นบ่อยและจะกล่าวถึงในบทนี้ได้แก่ แนพทาลีน (naphthalene,  $C_{10}H_8$ ) แอนทราซีน (anthracene,  $C_{14}H_{10}$ ) และฟิแนนทรีน (phenanthrene,  $C_{14}H_{10}$ ) ซึ่งมีโครงสร้างตามลำดับต่อไปนี้



Naphthalene



Anthracene



Phenanthrene

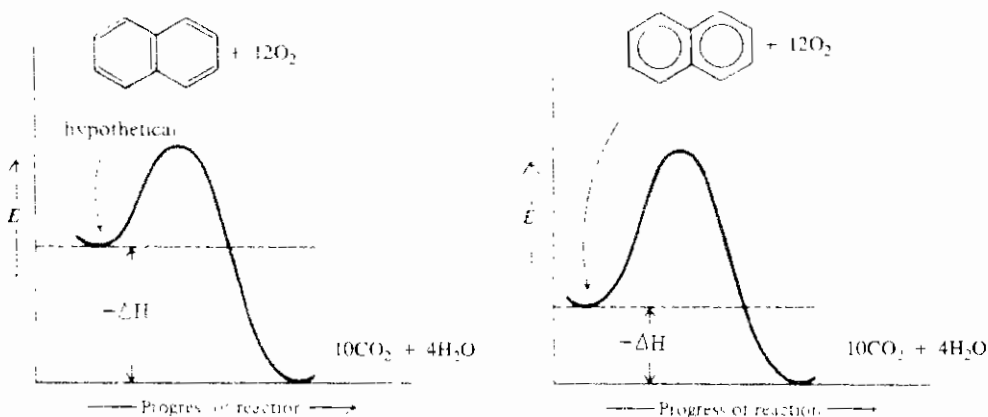
สารประกอบทั้งสามนี้จากธรรมชาติได้จากน้ำมันดิน (coal tar) ซึ่งได้จากการกลั่นสลายถ่านหิน (ถ่านหินหนึ่งตันกลั่นได้น้ำมันดินประมาณ 8.8 แกลลอน) ในน้ำมันดินมีแนพทาลีนประมาณ 5% ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มากกว่าสารประกอบอื่น ๆ ที่ผสมอยู่ในน้ำมันดินด้วยกัน

สารพอลินิวเคลียร์แอโรแมติกเหล่านี้เป็นสารประกอบแอโรแมติก เพราะมีสมบัติครบถ้วนตามกฎเกณฑ์ 3 ประการ คือ

- (1) เป็นวงแบน
- (2) มีพายอิเล็กตรอนเท่ากับ  $4n+2$  เมื่อ  $n$  เป็นตัวเลขจำนวนเต็มบวก
- (3) คาร์บอนแต่ละอะตอมในวงเป็น  $sp^2$ -ไฮบริดซ์ ซึ่งทำให้พายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

นอกจากนี้สารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมติกยังแสดงสมบัติทางเคมีที่เป็นแอโรแมติกอีกด้วย นั่นคือ ทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (electrophilic substitution) ได้เช่นเดียวกับเบนซีน

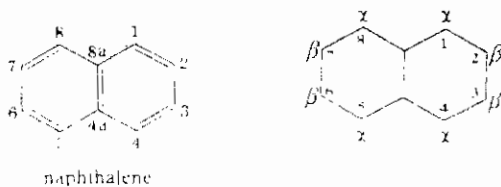
จากการวัดปริมาณความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ (heat of combustion) หรือความร้อนจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (heat of hydrogenation) ของแนพทาลีน แอนทราซีน และฟิแนนทรีน พบว่าปริมาณความร้อนที่วัดได้จากการทดลองน้อยกว่าปริมาณความร้อนที่คำนวณได้ (ภาพ 5.1) ในการคำนวณได้ใช้วิธีสมมติว่า แนพทาลีน แอนทราซีน และฟิแนนทรีนเป็นสารประกอบแอลิแฟติกชนิดพอลิอีน (polyene) ซึ่งมีพายอิเล็กตรอนอยู่กับที่ ปริมาณความร้อนที่แตกต่างกันนี้คือ พลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) นั่นเอง พลังงานเรโซแนนซ์ของแนพทาลีน แอนทราซีน และฟิแนนทรีน มีค่าเท่ากับ 61.84 และ 92 กิโลแคลอรี/โมลตามลำดับ (พลังงานเรโซแนนซ์ของเบนซีนมีค่าเท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล)



ภาพ 5.1 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของพอลิอีนและของแนพทาลีน

## 5.1 แนพทาลีน

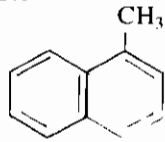
### 5.1.1 การเรียกชื่อ



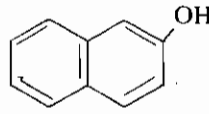
ในระบบ IUPAC ตำแหน่งของคาร์บอนในแนพทาลีนกำหนดไว้เป็นตัวเลขตั้งแต่คาร์บอน-1 ถึงคาร์บอน-8 และคาร์บอนทั้งสองที่เป็นรอยต่อระหว่างวงเบนซีนสองวงมีตำแหน่งเป็น 4 และ 8 พร้อมกับมีอักษร a กำกับด้วย

ในระบบชื่อสามัญ ตำแหน่งของคาร์บอนในแนพทาลีนกำหนดไว้เป็นอักษรกรีก ซึ่งมีเพียงสองตำแหน่ง คือ ตำแหน่งแอลฟา ( $\alpha$ ) และตำแหน่งเบตา ( $\beta$ )

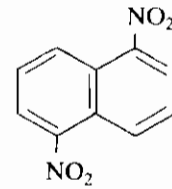
ถ้ามีหมู่แทนที่ในแนพทาลีนเพียงหมู่เดียว การเรียกชื่อจะเลือกใช้ระบบ IUPAC หรือชื่อสามัญก็ได้ แต่ถ้ามีหมู่แทนที่ในแนพทาลีนมากกว่าหนึ่งหมู่ควรใช้ระบบ IUPAC ดังตัวอย่างต่อไปนี้



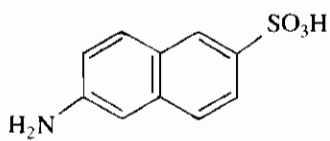
1-Methylnaphthalene  
( $\alpha$ -Methylnaphthalene)



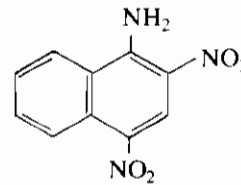
2-Naphthol  
( $\beta$ -Naphthol)



1,5-Dinitronaphthalene

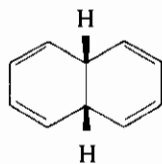


6-Amino-2-naphthalene-  
sulfonic acid

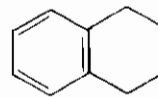


2,4-Dinitro-  
-1-naphthylamine

สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันบางส่วนของแนพทาลีนมักจะเรียกเป็นอนุพันธ์ไฮโดรของแนพทาลีน เช่น



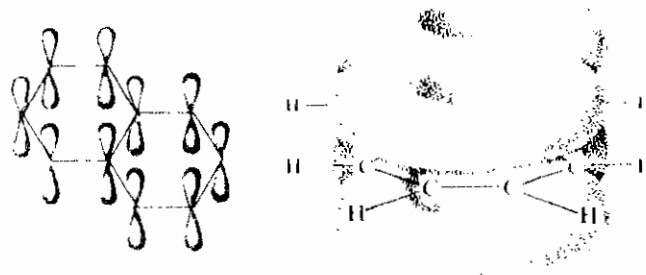
*cis*-4a,8a-Dihydro-  
naphthalene



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

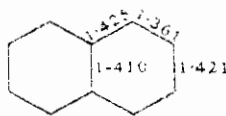
**5.1.2 โครงสร้างโมเลกุลของแนพทาลีน** แนพทาลีนเป็นสารประกอบเอโรแมติก เพราะมีสมบัติคล้ายกับสมบัติของเบนซีน กล่าวคือ ทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้ นอกจากนี้แนพทาลีนคายความร้อนจากการเผาไหม้น้อยกว่าที่คำนวณไว้เมื่อสมมติว่าแนพทาลีนเป็นสารประกอบแอลิแพติกไม่มีตัวเป็นจำนวนถึง 61 กิโลแคลอรี/โมล พลังงานจำนวนนี้ก็คือ พลังงานเรโซแนนซ์นั่นเอง

จากเหตุผลในการทดลองข้างต้น แนพทาลีนจึงเป็นสารประกอบแอโรแมติก นอกจากนั้นแล้วในทางทฤษฎีแนพทาลีนก็เป็นสารประกอบแอโรแมติกด้วย เพราะแต่ละวงของแนพทาลีนประกอบด้วยคาร์บอนหกอะตอมเช่นเดียวกับเบนซีน แต่ละคาร์บอนอะตอมมี p-ออร์บิทัลอิเล็กตรอนในแต่ละ p-ออร์บิทัลสามารถเคลื่อนที่ไปไต่รอบ ๆ วงเบนซีน เกิดเป็นกลุ่มหมอกพาย ( $\pi$  cloud) ของพายอิเล็กตรอนขึ้น (ภาพ 5.2) พายอิเล็กตรอนในแต่ละวงมีจำนวนหกตัวซึ่งเป็นตัวเลขที่บ่งบอกถึงความเป็นแอโรแมติก (aromatic sextet) คาร์บอนทั้งสิบอะตอมของแนพทาลีนอยู่ที่มุมของรูปหกเหลี่ยมสองรูปซึ่งวางชิดกันโดยมีด้านหนึ่งเป็นด้านร่วม แต่ละคาร์บอนจะเกาะกับอะตอมอื่นโดยใช้พันธะซิกมา เนื่องจากพันธะซิกมาเหล่านี้เกิดจาก  $sp^2$ -ออร์บิทัลของคาร์บอน จึงทำให้คาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมทั้งหมดของแนพทาลีนอยู่บนระนาบเดียวกัน โดยมีกลุ่มหมอกของพายอิเล็กตรอนซึ่งมีลักษณะคล้ายหมายเลข 8 อยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล



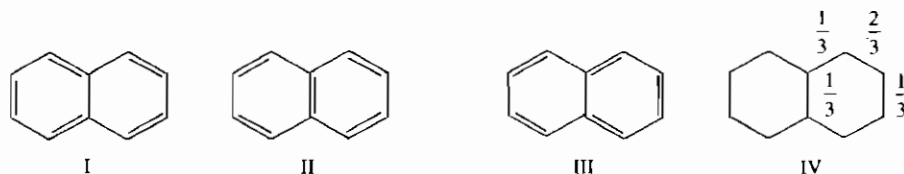
ภาพ 5.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแนพทาลีนและกลุ่มหมอกพายซึ่งอยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล

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



จากค่าความยาวพันธะในแนพทาลีนจึงสรุปได้ว่า พายอิเล็กตรอนในแนพทาลีนกระจายไม่เท่ากันตลอดทั้งวง จากการเปรียบเทียบความยาวพันธะกล่าวได้ว่า พันธะระหว่างคาร์บอน-1 กับคาร์บอน-2 ของแนพทาลีนมีลักษณะของพันธะคู่มากกว่าพันธะระหว่างคาร์บอน-2 กับคาร์บอน-3 นอกจากนี้แล้วโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่าง ๆ ของแนพทาลีนสามารถบอกได้ด้วยว่า

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

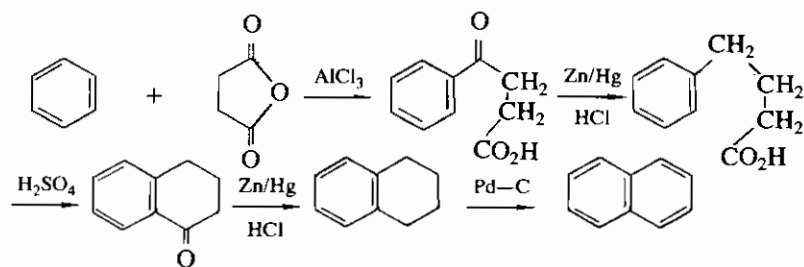


เนื่องจากพันธะในแนพทาลีนมีความยาวไม่เท่ากัน นักเคมีส่วนใหญ่จึงนิยมเขียนสูตรโครงสร้างของแนพทาลีนแบบเคคูเล (Kekulé) แทนที่จะเขียนวงกลมแทนกลุ่มหมอกภายในวงเบนซีนดังเช่นเบนซีน

**5.1.3 สมบัติทางกายภาพ** แนพทาลีนเป็นผลึกของแข็ง ไม่มีสี จุดหลอมเหลว  $80^{\circ}$  ระเหิดง่าย รู้จักกันดีในชื่อว่าลูกเหม็น ซึ่งใช้ในการกำจัดแมลง ใช้เตรียมเทลิทแอนไฮไดรด์และสีย้อม

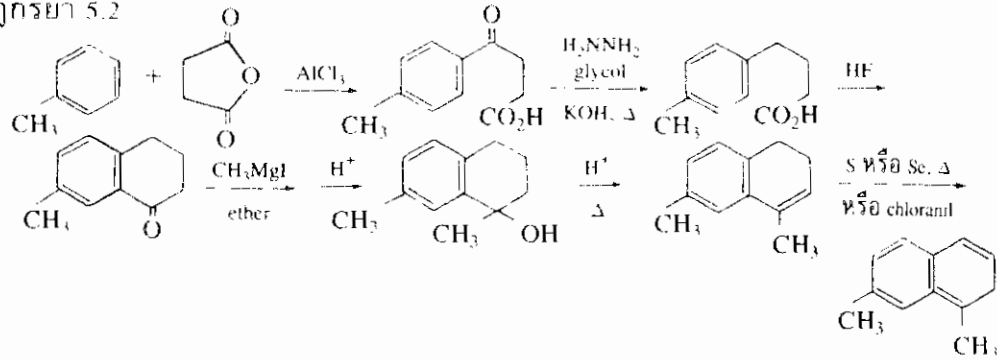
**5.1.4 การเตรียม** แนพทาลีนหรืออนุพันธ์แนพทาลีนเตรียมได้จากเบนซีนหรืออนุพันธ์เบนซีนซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่ต้องการ ดังวิธีต่าง ๆ ต่อไปนี้

**5.1.4.1 การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท** การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท (Haworth synthesis) ใช้เบนซีนทำปฏิกิริยากับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (succinic anhydride) โดยมีอะลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้กรดคีโตนิก (ketonic acid) หมู่คีโตนิกในกรดคีโตนิกจะถูกรีดิวซ์โดยปฏิกิริยาเคลมเมนเซน (Clemmensen reduction) เป็นหมู่เมทิลีน ต่อจากนั้นเมื่อต้มกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น โซ่กิ่งของวงเบนซีนจะเปลี่ยนจากโซ่เปิดเป็นโซ่ปิด ได้ผลผลิตที่มีชื่อว่า แอลฟาเทระโลน ( $\alpha$ -tetralone) หมู่คีโตนิกในเทระโลนถูกรีดิวซ์โดยปฏิกิริยาเคลมเมนเซน ให้ผลผลิตเป็นเทระลีน (tetralin) เมื่อเทระลีนทำปฏิกิริยาการจัดด้วยพะเลเดียมผสมกับผงคาร์บอนแล้วจะให้แนพทาลีนตามต้องการ ดังแผนปฏิกิริยา 5.1



แผนปฏิกิริยา 5.1 การเตรียมแนพทาลีนตามวิธีของฮาเวิร์ท

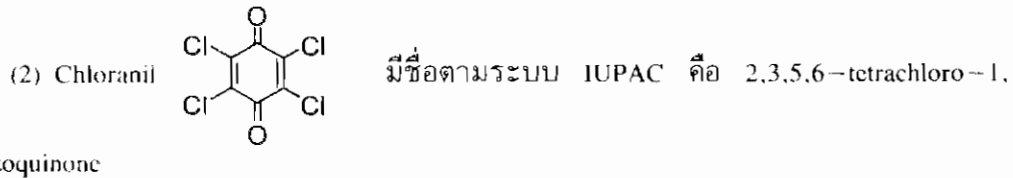
การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ทสามารถนำไปประยุกต์เพื่อเตรียมอนุพันธ์แนพทาลีนได้ ดังแผนปฏิกิริยา 5.2



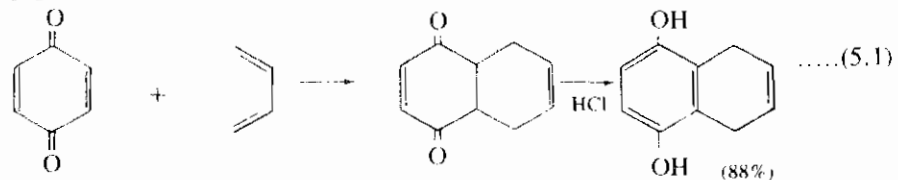
แผนปฏิกิริยา 5.2 การเตรียมอนุพันธ์แนพทาลีนตามวิธีของฮาเวิร์ท

หมายเหตุ

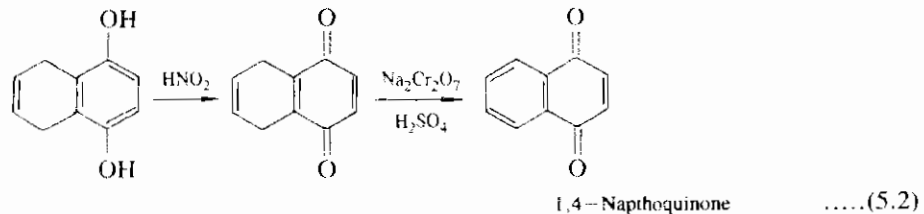
(1) S หรือ Se ที่เติมลงไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจน ไฮโดรเจนที่ถูกกำจัดออกมาจะทำปฏิกิริยากับ S หรือ Se กลายเป็น H<sub>2</sub>S หรือ H<sub>2</sub>Se



5.1.4.2 ปฏิกิริยาดีลส์อัลเดอร์ ปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์สารประกอบที่เป็นวงที่สำคัญวิธีหนึ่งคือ ปฏิกิริยาดีลส์อัลเดอร์ (Diels-Alder reaction) เนื่องจากพาราเบนโซควิโนน (*p*-benzoquinone) เป็นไดโอนิไฟล์ (dienophile) ที่ดีมาก จึงทำปฏิกิริยากับไดเอนที่มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (conjugated diene) ได้หลายชนิด ดังตัวอย่างในสมการ 5.1



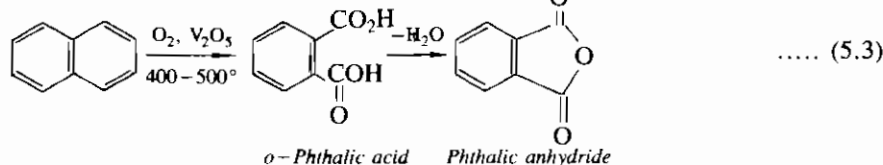
ผลผลิตที่ได้คือ ไดไฮดรอกซีไดไฮโดรแนพทาลีน (dihydroxydihydronaphthalene) ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อไป ได้ผลผลิตคือ 1,4-แนพโทควิโนน (1,4-naphthoquinone) ดังสมการ 5.2



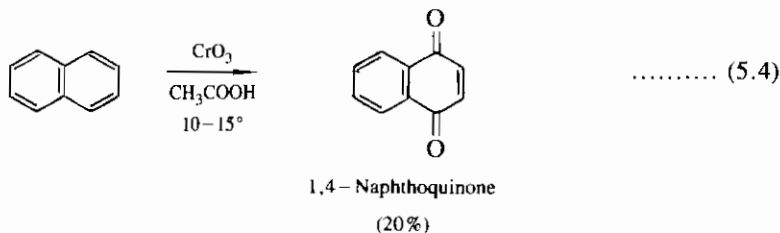
### 5.1.5 สมบัติทางเคมี

5.1.5.1 **ปฏิกิริยาออกซิเดชัน** แนพทาลีนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันได้ว่องไวกว่าเบนซีน ผลของปฏิกิริยาทำให้สูญเสียวงเบนซีนไปหนึ่งวง การออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อไปอีกเพื่อทำลายวงเบนซีนที่เหลืออีกหนึ่งวงจะต้องใช้ภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น เพราะแนพทาลีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 61 กิโลแคลอรี/โมล และเบนซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล เมื่อบนวงเบนซีนหนึ่งวงของแนพทาลีนถูกออกซิไดส์ไปจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ 61-36 กิโลแคลอรี/โมล หรือเท่ากับ 25 กิโลแคลอรี/โมล ถ้าหากต้องการทำลายวงเบนซีนที่เหลือในขั้นต่อไปจะต้องสูญเสียพลังงานถึง 36 กิโลแคลอรี/โมล จึงต้องใช้ภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้น

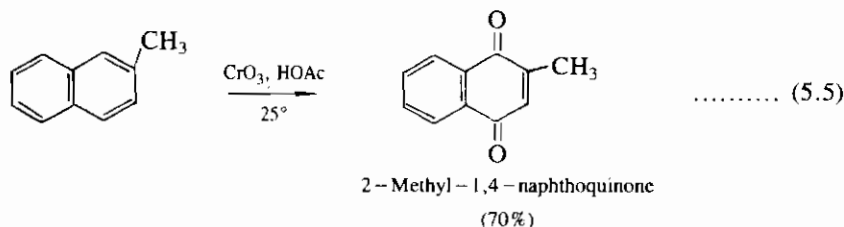
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนพทาลีนเกิดจากไอของแนพทาลีนผสมกับอากาศ แล้วผ่านไปยังวาระเนเตียมเพนทอกไซด์ (vanadium pentoxide) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 400-500° เกิดเป็นกรดออร์โทแทลิก (o-phthalic acid) ก่อน แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำในภายหลัง ให้ผลผลิตคือ แทลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) ดังสมการ 5.3 ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญในการเตรียมแทลิกแอนไฮไดรด์ในทางอุตสาหกรรม

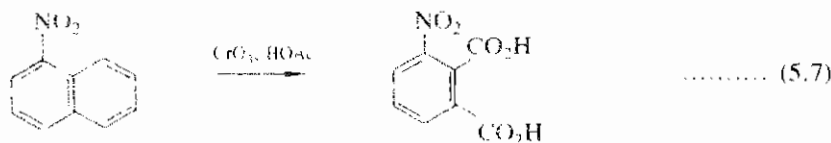
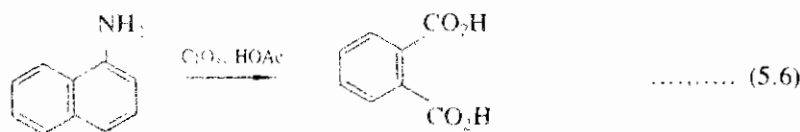


ในภาวะของปฏิกิริยาที่มีการควบคุม จะสามารถแยก 1,4-naphthoquinone จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนพทาลีนได้ แต่มักมีผลได้ต่ำ ดังสมการ 5.4



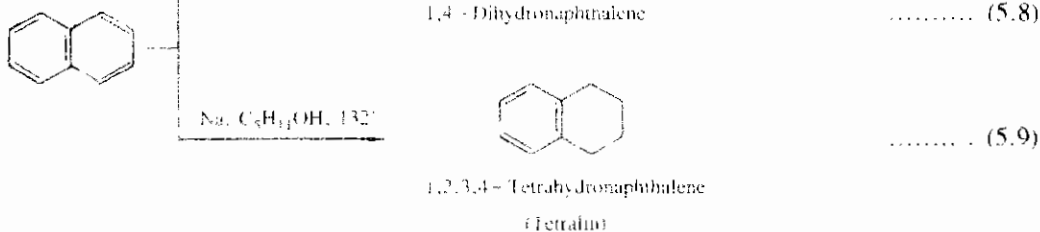
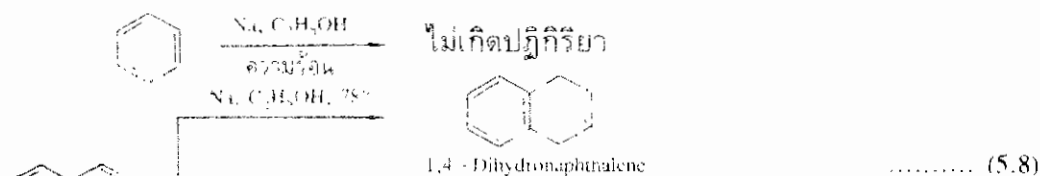
อนุพันธ์ของแนพทาลีนเมื่อถูกออกซิไดส์ วงเบนซีนวงหนึ่งจะถูกทำลาย ดังตัวอย่างในสมการ 5.5, 5.6 และ 5.7





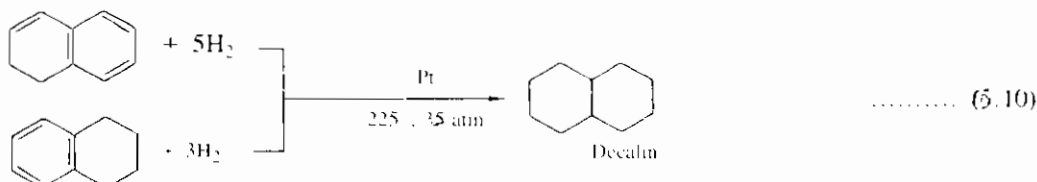
จะเห็นได้ว่า วงเบนซีนกับมันด์หรือวงเบนซีนที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นกว่าจะเป็นวงที่ถูกออกซิไดส์

**5.1.5.2 ปฏิกริยารีดักชัน** แนพทาลีนแตกต่างจากเบนซีนในปฏิกริยารีดักชัน กล่าวคือ แนพทาลีนถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าโดยไม่ต้องใช้ความร้อนสูงและความดันแต่อย่างใด สารเคมีที่ใช้รีดิวซ์แนพทาลีนคือโซเดียมในตัวทำละลายเอทานอล ให้ผลผลิตคือ 1,4-dihydronaphthalene แต่ถ้าใช้โซเดียมในตัวทำละลายไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์ (isopentyl alcohol) เป็นตัวรีดิวซ์จะให้ผลผลิตคือ 1,2,3,4 tetrahydronaphthalene หรือเตทราลิน (tetralin) อุณหภูมิของปฏิกริยาเป็นไปตามจุดเดือดของแอลกอฮอล์ เมื่อใช้ไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์ (จุดเดือด 132°) อุณหภูมิของปฏิกริยาจะสูงกว่าปฏิกริยาที่ใช้เอทานอล (จุดเดือด 78°) ดังนั้นปฏิกริยาในไอโซเพนทิลแอลกอฮอล์จึงเกิดรีดักชันได้มากกว่า

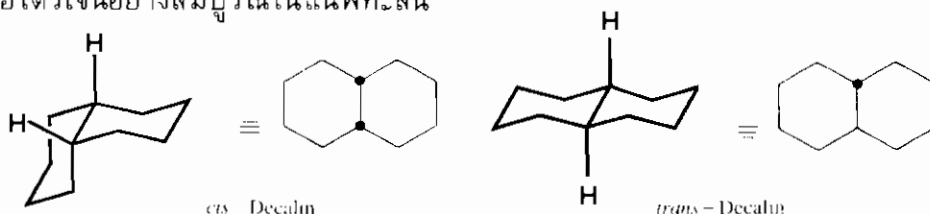


เมื่อดูสูตรโครงสร้างของเตทราไฮโดรแนพทาลีนแล้ว จะเห็นว่าเตทราไฮโดรแนพทาลีนคืออนุพันธ์เบนซีนที่มีหมู่แอลคิลสองหมู่เกาะกับวงเบนซีนนั่นเอง ดังนั้นเมื่อต้องการรีดิวซ์วงเบนซีนในเตทราไฮโดรแนพทาลีน จึงต้องใช้ภาวะที่รุนแรงคือใช้ปฏิกริยาการเติมไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่ง (catalytic hydrogenation) นั่นคือ ต้องใช้ความร้อนสูงและความดันสูง เช่นเดียวกับภาวะปฏิกริยารีดักชันที่ใช้กับเบนซีน



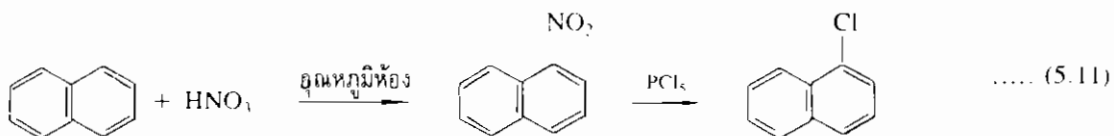


เตคะลีน (decalin) มีสเตอริโอไอโซเมอร์ได้สองแบบ คือ *cis*-decalin (จุดเดือด 194°) และ *trans*-decalin (จุดเดือด 185°) ซิสไอโซเมอร์เป็นผลผลิตส่วนใหญ่ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ในแนพทาลีน

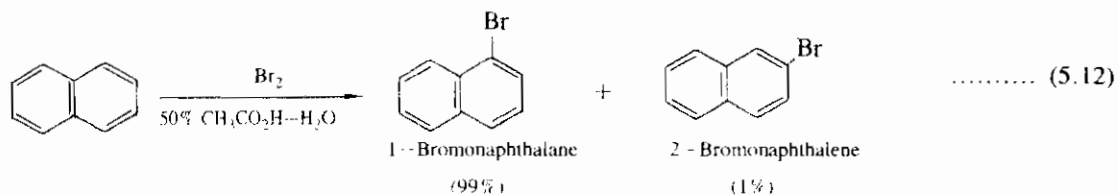


5.1.5.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ในแนพทาลีนด้วยอิเล็กโทรไฟล์ แนพทาลีนเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้เช่นเดียวกับเบนซีน ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์เป็นสมบัติอย่างหนึ่งซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นแอโรแมติก ในปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์นั้นกลุ่มหมอกพายในวงเบนซีนของแนพทาลีนเป็นแหล่งของอิเล็กตรอนที่อิเล็กโทรไฟล์แสวงหา อิเล็กโทรไฟล์จึงเข้าเกาะกับวงเบนซีนในแนพทาลีนเกิดเป็นคาร์โบแคตไอออนซึ่งเป็นอินเทอร์มีเดียตก่อน แต่อินเทอร์มีเดียตนี้ต้องการเป็นแอโรแมติกอย่างเดิมเพราะมีเสถียรภาพมากกว่า จึงเกิดการขจัดโปรตอนออก ทำให้กลับคืนเป็นแอโรแมติกดังเดิม

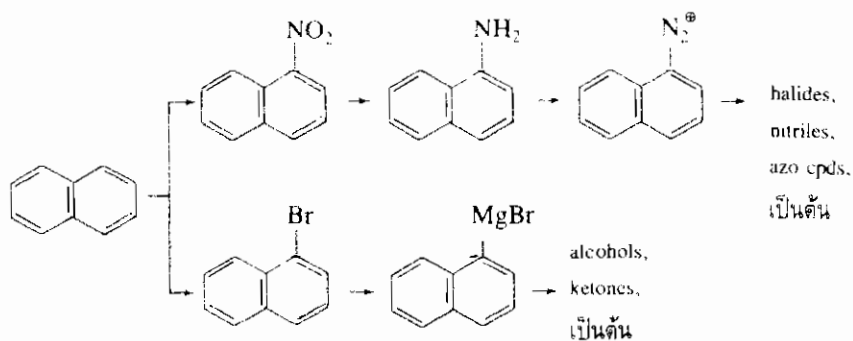
(1) **ปฏิกิริยาไนเตรชันและปฏิกิริยาเฮโลจีเนชัน** ปฏิกิริยาไนเตรชัน (nitration) ใช้กรดไนตริกทำปฏิกิริยากับแนพทาลีนที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลผลิตคือ 1-nitronaphthalene ซึ่งเป็นสารสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 60° มีสมบัติทางเคมีคล้ายกับเบนซีน แต่ต่างกันตรงที่ว่าเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับฟอสเฟอรัสเพนทาคลอไรด์ (phosphorus pentachloride) 1-nitronaphthalene จะให้ผลผลิตคือ 1-chloronaphthalene ดังสมการ 5.11 แต่ไนโตรเบนซีนไม่เกิดปฏิกิริยากับฟอสเฟอรัสเพนทาคลอไรด์



ส่วนปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (bromination) จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่คือ 1-bromonaphthalene ดังสมการ 5.12 ปฏิกิริยาคลอรีเนชัน (chlorination) และปฏิกิริยาโบรมิเนชันเกิดได้รวดเร็วมากจนไม่ต้องการกรดลิวอิส (Lewis acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างใด



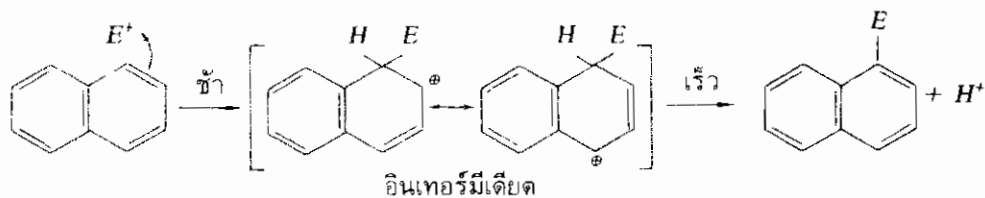
อนุพันธ์ของแนพทาลีนที่มีหมู่ไนโตรและหมู่ธาตุแฮโลเจนเกาะอยู่นี้ สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นไปสู่การสังเคราะห์อนุพันธ์แนพทาลีนตัวอื่นได้ ดังแผนปฏิบัติการ 5.3



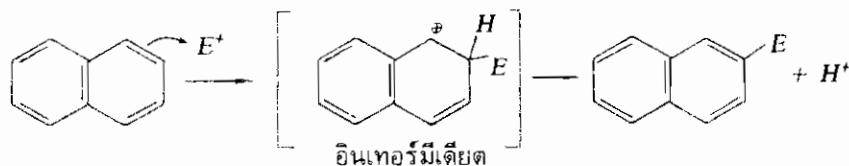
แผนปฏิบัติการ 5.3 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแนพทาลีนจาก 1-ไนโตรแนพทาลีน และ 1-โบรมแนพทาลีน

ปฏิกิริยาไนเตรชันและปฏิกิริยาแฮโลเจเนชันของแนพทาลีน จะเกิดการแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 หรือตำแหน่งแอลฟาเป็นส่วนใหญ่ เหตุผลที่ตำแหน่ง 1 มีความว่องไวมากกว่าตำแหน่ง 2 สามารถอธิบายได้โดยเปรียบเทียบโครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 และตำแหน่ง 2 ดังต่อไปนี้

การแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 :

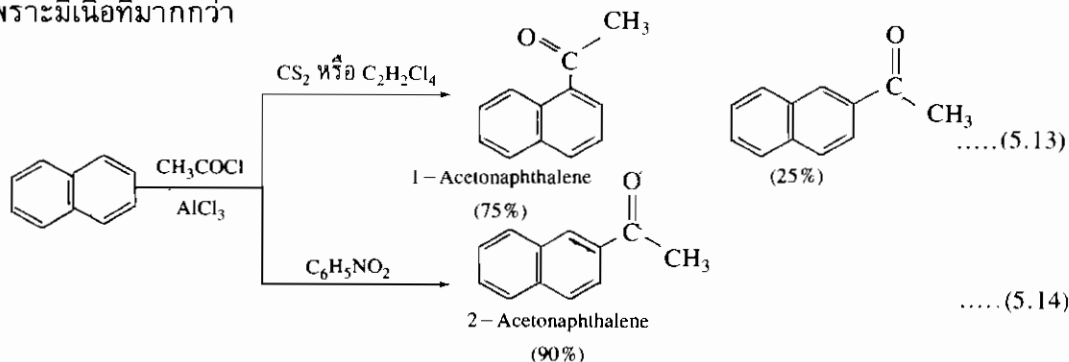


การแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 :



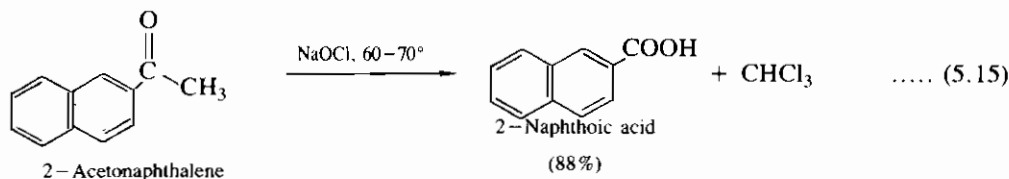
โครงสร้างเรโซแนนซ์ของอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 1 มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้สองโครงสร้าง แต่การแทนที่ของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่ง 2 มีเพียงโครงสร้างเดียว ดังนั้นอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 จึงเสถียรกว่าอินเทอร์มีเดียตที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 เพราะมีจำนวนโครงสร้างเรโซแนนซ์มากกว่า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

(2) **ปฏิกิริยาฟรีเดิลคราฟต์ส์เอซิเลชัน** แนพทาลีนทำปฏิกิริยาเอซิเลชันโดยใช้ acetyl chloride เป็นรีเอเจนต์ และใช้ aluminum chloride เป็นตัวเร่ง ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาเอซิเลชันขึ้นอยู่กับตัวทำละลาย ถ้าใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide, CS<sub>2</sub>) หรือเตตระคลอโรอีเทน (tetrachloroethane, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) เป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดที่ตำแหน่ง 1 เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าใช้ในโทรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดที่ตำแหน่ง 2 เป็นส่วนใหญ่ เพราะไนโทรเบนซีนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับกรดแฮไลด์และอะลูมิเนียมคลอไรด์ก่อน ทำให้เป็นโมเลกุลที่ใหญ่โตเกะกะ จึงต้องเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 เพราะมีเนื้อที่มากกว่า

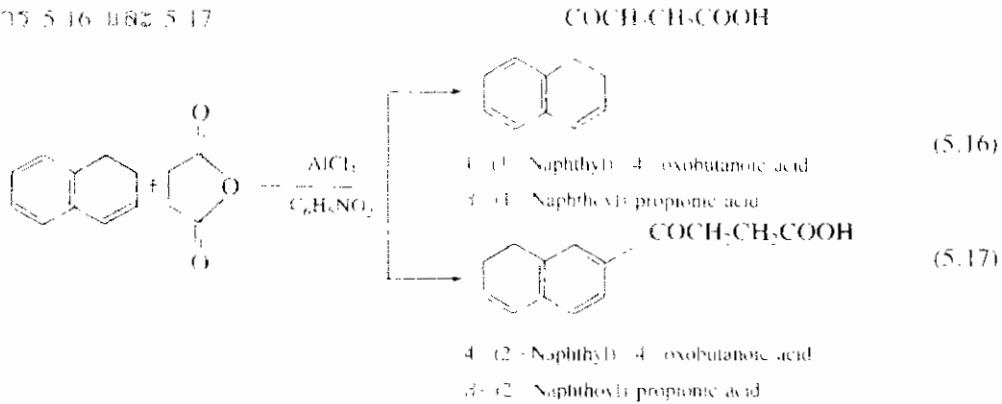


ดังนั้นปฏิกิริยาเอซิเลชันจึงทำให้ได้อนุพันธ์ของแนพทาลีนที่ตำแหน่งเบตา

เมื่อนำ 2-acetonaphthalene ไปทำปฏิกิริยากับ hypochlorite จะได้ผลผลิตคือ 2-naphthoic acid (หรือ β-naphthoic acid) ดังสมการ 5.15

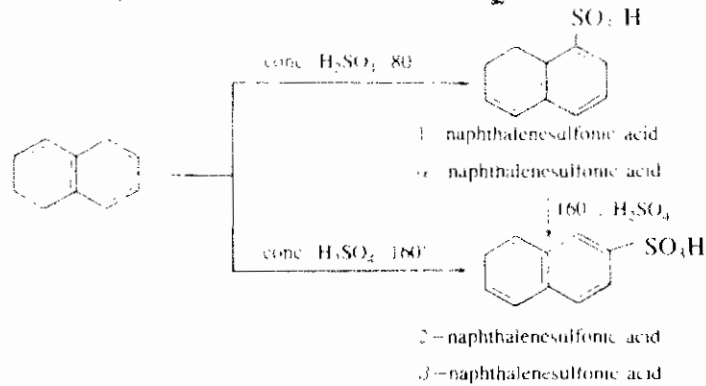


ปฏิกิริยาเอซิโลชันของแนพทาลีนโดยใช้ succinic anhydride ให้ผลผลิตทั้งสองชนิด คือ ชนิดที่เกิดการแทนที่ที่ตำแหน่งแอลฟาและที่ตำแหน่งเบตา ผลผลิตทั้งสองชนิดนี้สามารถนำไปแยกเป็นสารบริสุทธิ์ได้ และมีประโยชน์ในทางสังเคราะห์เมื่อต้องการเพิ่มจำนวนวงให้มากขึ้น ดังสมการ 5.16 และ 5.17



(3) **ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน** ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (alkylation) ของแนพทาลีนไม่ค่อยมีประโยชน์เนื่องจากสาเหตุสองประการ ประการแรกก็คือ แนพทาลีนทำปฏิกิริยาแอลคิเลชันได้ว่องไวมากจนมีปฏิกิริยาอื่นเกิดแทรกซ้อนขึ้นและเกิดพอลิแอลคิเลชันอีกด้วย ประการที่สองก็คือ แอลคิลแนพทาลีนไม่จำเป็นจะต้องสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาแอลคิเลชัน สามารถสังเคราะห์ได้จากอนุพันธ์เอซิโลชันของแนพทาลีน หรือโดยวิธีการม้วนให้เป็นวง (ring closure)

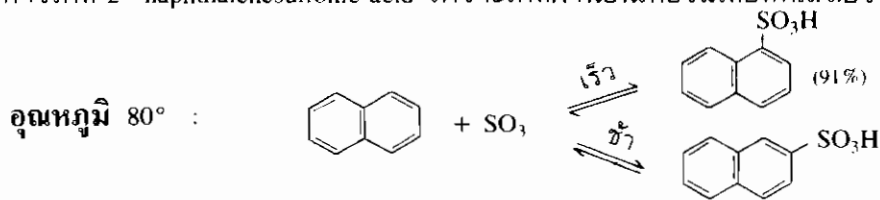
(4) **ปฏิกิริยาซัลเฟเนชัน** เมื่อนำแนพทาลีนไปทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่อุณหภูมิ 80° จะได้ 1-naphthalenesulfonic acid (จุดหลอมเหลว 91°) เป็นผลผลิตส่วนใหญ่ แต่ถ้าให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160° หรือสูงกว่านี้ จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่ คือ 2-naphthalenesulfonic acid (จุดหลอมเหลว 102°) เมื่อนำ 1-naphthalenesulfonic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



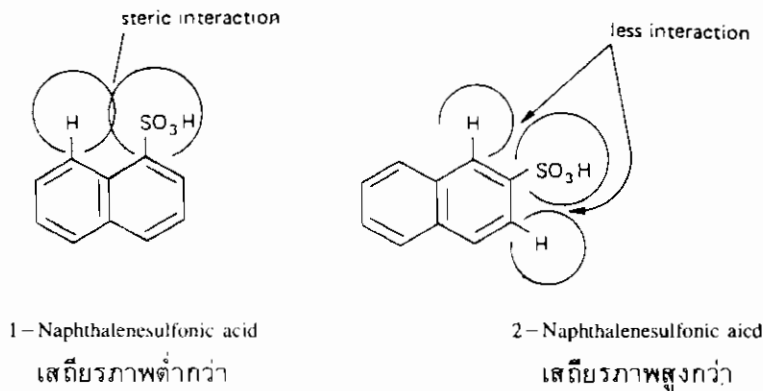
แผนปฏิกิริยา 5.4 ปฏิกิริยาซัลเฟเนชันของแนพทาลีน

จากปฏิกิริยาซัลฟะเนชัน (sulfonation) ของแนพทาลีนซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ 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

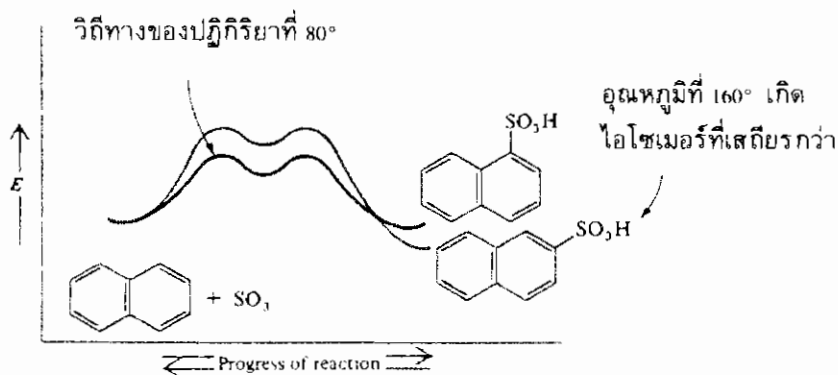
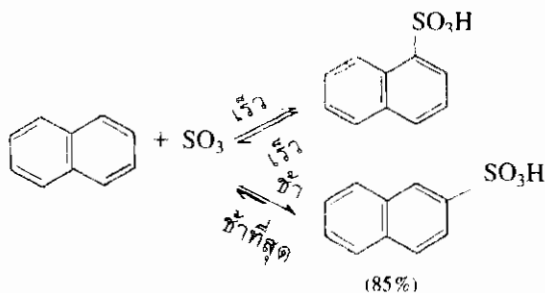


แต่เสถียรภาพของ 1-naphthalenesulfonic acid ต่ำกว่าของ 2-naphthalenesulfonic acid เพราะมีอันตรกิริยาระหว่างหมู่ -SO<sub>3</sub>H กับ H ที่ตำแหน่ง 8



ที่อุณหภูมิ 160° อัตราการเกิดผลผลิตทั้งสองต่างก็เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่า 1-naphthalenesulfonic acid จะเกิดได้เร็วกว่า แต่จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับเปลี่ยนเป็นแนพทาลีนได้อย่างรวดเร็วเช่นเดียวกัน ส่วน 2-naphthalenesulfonic acid จะเกิดได้ช้ากว่า และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับเป็นแนพทาลีนก็ช้ากว่าด้วย เพราะ 2-naphthalenesulfonic acid เสถียรกว่า และมีพลังงานกัมมันต์ผันกลับที่สูงกว่า ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงจึงมีปริมาณของ 2-naphthalenesulfonic acid สะสมมากขึ้นเรื่อย ๆ จนในที่สุดเป็นผลผลิตส่วนใหญ่ (ดูภาพ 5.3)

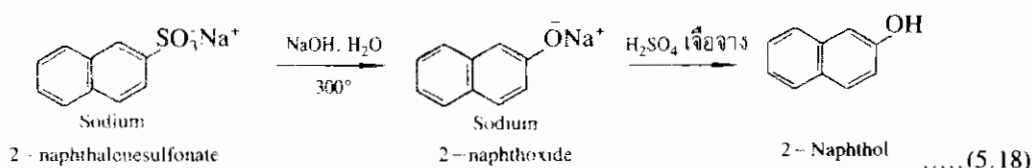
อุณหภูมิ 160° :



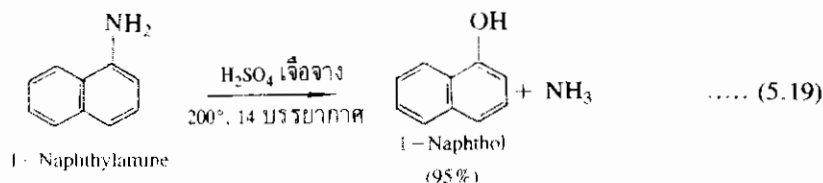
ภาพ 5.3 ระดับพลังงานของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปจนกลายเป็นผลผลิต

ปฏิกิริยาซัลเฟเนชันมีประโยชน์ในการเตรียมอนุพันธ์อื่น ๆ ของแนพทอลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตา เช่น  $\beta$ -naphthol

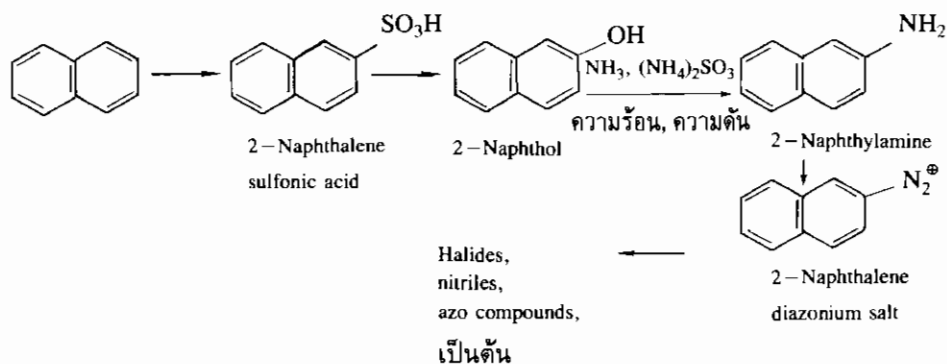
ทั้ง 1-naphthol และ 2-naphthol มีอยู่ในน้ำมันดิน การเตรียมทางอุตสาหกรรมทำได้โดยให้ naphthalenesulfonic acid ทำปฏิกิริยากับด่างในขณะที่ยลอมเหลว แล้วจึงทำให้ของเหลวสลายตัวด้วยกรด ดังสมการ 5.18



แนพทอลอาจเตรียมได้จาก naphthylamine โดยปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำที่เป็นกรด (วิธีนี้จะไม่เกิดกับอนุพันธ์ของเบนซีน และวิธีนี้ดีกว่าการเตรียมโดยปฏิกิริยาการแยกสลายเกลือไดอะโซเนียมด้วยน้ำ)



อนุพันธ์ของแนพทาลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งแอลฟาเตรียมได้จากสารประกอบไนโตรส่วนการเตรียมอนุพันธ์ของแนพทาลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตาไม่ได้เริ่มจากสารประกอบไนโตร เพราะปฏิกิริยาไนเตรชันไม่เกิดที่ตำแหน่งเบตา การเตรียมอนุพันธ์ของแนพทาลีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งเบตาจึงเริ่มจาก  $\beta$ -naphthalenesulfonic acid ดังแผนปฏิกิริยา 5.5

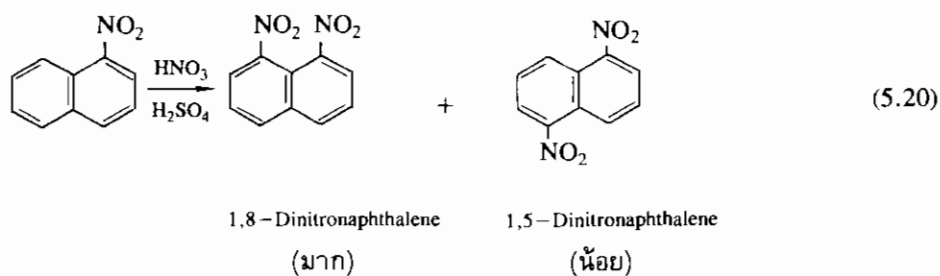


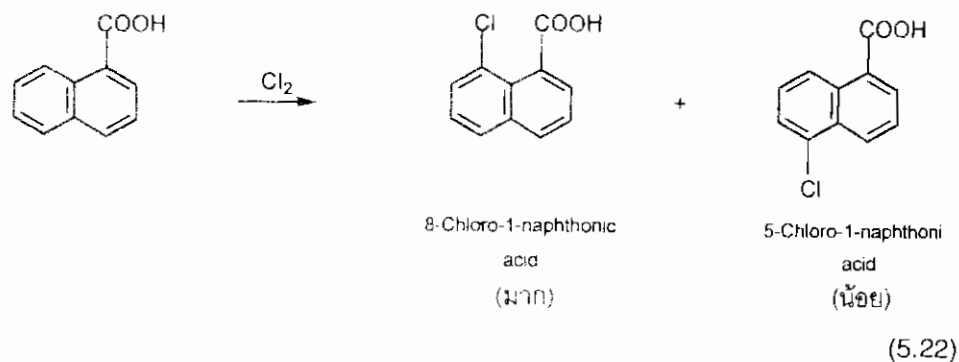
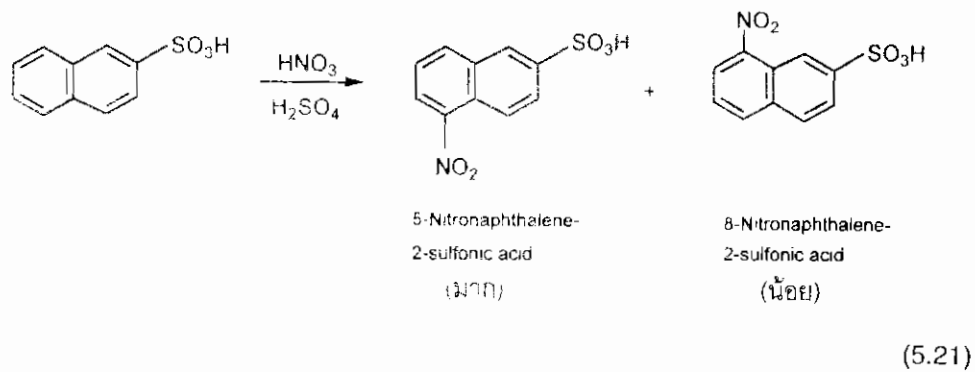
แผนปฏิกิริยา 5.5 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของแนพทาลีนจาก 2-naphthalenesulfonic acid

แนพทอลมีสมบัติทางเคมีคล้ายกับฟีนอล ปฏิกิริยาการคู่ควบของแนพทอลกับเกลือไดอะโซเนียมเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในอุตสาหกรรมทำสี

#### 5.1.5.4 ปฏิกิริยาการแทนที่ในอนุพันธ์แนพทาลีนด้วยอิเล็กโตรไฟล์

(1) ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทาลีนเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น หมู่  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  หรือ  $-\text{COOH}$  ไม่ว่าจะอยู่ที่ตำแหน่งแอลฟาหรือเบตา จะลดความว่องไวของวงเบนซีนโดยเฉพาะอย่างยิ่งวงเบนซีนที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ จึงทำให้อิเล็กโตรไฟล์เข้าเกาะที่วงเบนซีนอีกวงหนึ่งที่ตำแหน่งแอลฟาซึ่งมีสองแห่ง คือ ตำแหน่ง 5 และ 8 ดังตัวอย่างต่อไปนี้



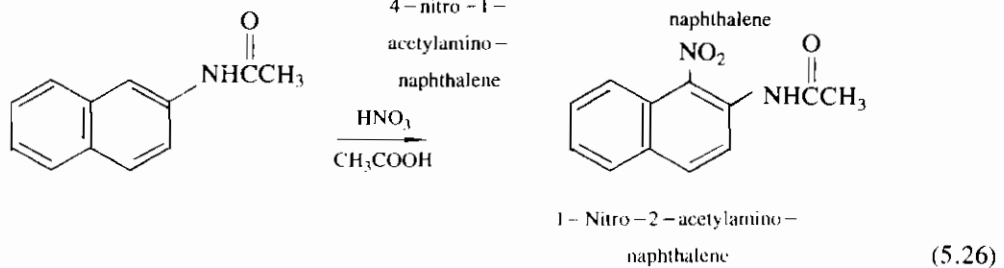
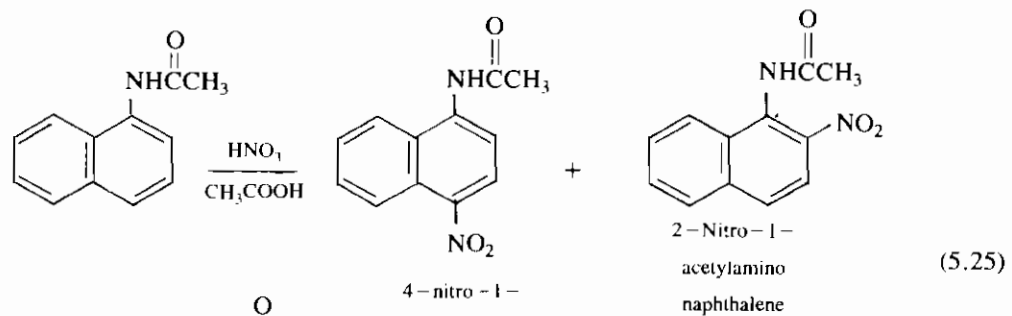
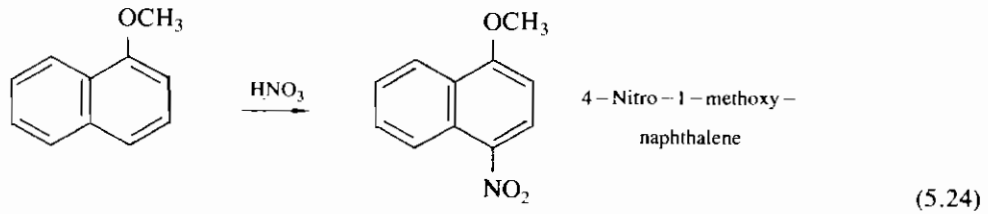
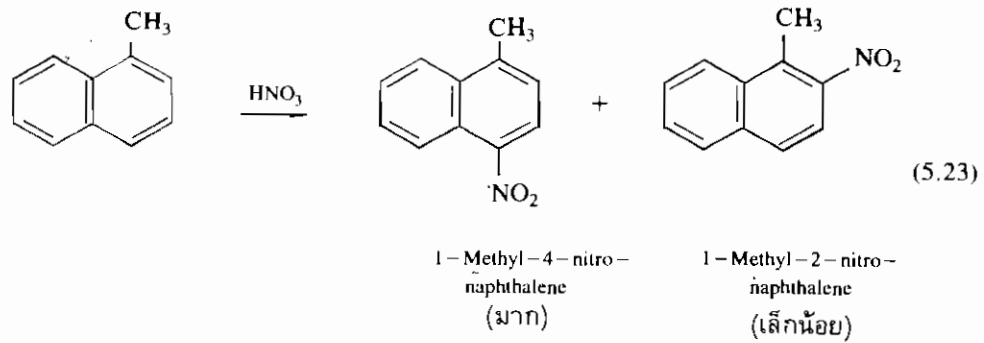


(2) ถ้าอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น หมู่ -OH หรือ -R หมู่แทนที่เหล่านี้จะก่อกัมมันต์ให้กับวงเบนซีนซึ่งจะเพิ่มความว่องไวแก่ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ อิเล็กโทรไฟล์จะเข้าเกาะที่วงเบนซีนวงเดียวกับวงที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนเพราะเป็นวงกัมมันต์ที่แรงกว่า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

ถ้าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนอยู่ที่ตำแหน่ง 1 ของแนพทะลีน อิเล็กโทรไฟล์ส่วนใหญ่จะเข้าเกาะที่ตำแหน่ง 4 จะมีอิเล็กโทรไฟล์ส่วนน้อยที่เข้าเกาะที่ตำแหน่ง 2 ตำแหน่ง 4 เป็นตำแหน่งที่กัมมันต์เป็นสองเท่า เพราะเป็นตำแหน่งแอลฟาของแนพทะลีนและเป็นตำแหน่งพาราของหมู่แทนที่ด้วย

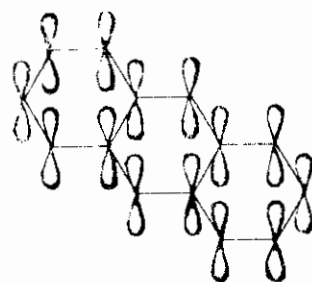
ถ้าหมู่อะตอมที่เกาะอยู่ก่อนในแนพทะลีนอยู่ที่ตำแหน่ง 2 ของแนพทะลีน อิเล็กโทรไฟล์จะเข้าเกาะที่ตำแหน่ง 1 ในวงเบนซีนวงเดียวกัน ซึ่งเป็นตำแหน่งแอลฟาของแนพทะลีนและเป็นตำแหน่งออร์โทของหมู่แทนที่ด้วย ดังตัวอย่างต่อไปนี้



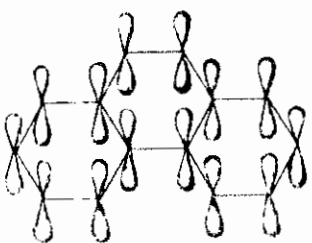


## 5.2 แอนทราซีนและฟิแนนทรีน

แอนทราซีนและฟิแนนทรีนเป็นไอโซเมอร์ซึ่งกันและกัน เพราะมีสูตรโมเลกุล (molecular formula) เหมือนกัน คือ  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  ประกอบด้วยวงเบนซีนสามวงมาหลอมติดกัน แต่วงเบนซีนทั้งสามวงของแอนทราซีนหลอมติดกันเป็นแนวตรง ส่วนวงเบนซีนทั้งสามวงของฟิแนนทรีนหลอมติดกันเป็นแนวโค้ง ทุกคาร์บอนอยู่ระนาบเดียวกันเป็น  $sp^2$ -ไฮบริดไต์ และมี p-ออร์บิทัลทั้งหมดขนานกันและตั้งฉากกับระนาบโมเลกุล ดังภาพ 5.4



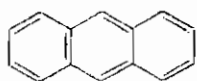
Anthracene



Phenanthrene

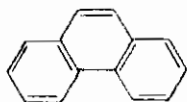
ภาพ 5.4 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแอนทราซีนและฟิเนนทรีน

ถ้าจะเปรียบเทียบเสถียรภาพในทางอุณหพลศาสตร์แล้ว ฟิเนนทรีนเสถียรกว่าแอนทราซีนประมาณ 6 กิโลแคลอรี/โมล



Anthracene

$$\Delta H_f^\circ = +55.2 \text{ กิโลแคลอรี/โมล}$$

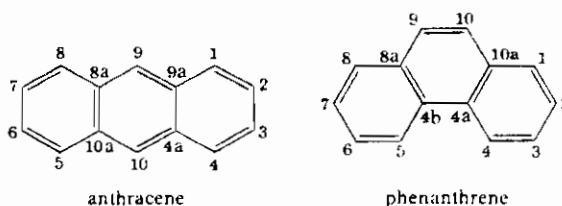


Phenanthrene

$$\Delta H_f^\circ = +49.5 \text{ กิโลแคลอรี/โมล}$$

จากการคำนวณพลังงานเรโซแนนซ์ก็ได้ผลที่สอดคล้องกัน คือ แอนทราซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 84 กิโลแคลอรี/โมล ส่วนฟิเนนทรีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 91 กิโลแคลอรี/โมล ในขณะที่เบนซีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เท่ากับ 36 กิโลแคลอรี/โมล จะเห็นว่าพลังงานเรโซแนนซ์ของแอนทราซีนและฟิเนนทรีนมีค่ามากกว่าผลรวมพลังงานเรโซแนนซ์ของวงเบนซีนสองวงเพียงเล็กน้อย ซึ่งหมายความว่าวงเบนซีนที่สามของแอนทราซีนและฟิเนนทรีนมีส่วนช่วยเพิ่มพลังงานเรโซแนนซ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

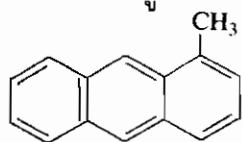
## 5.2.1 การเรียกชื่อ



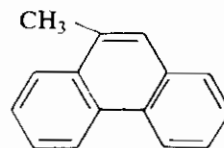
การเรียกชื่อนุพันธ์ของแอนทราซีนและฟิแนนทรีนในระบบ IUPAC ได้กำหนดตำแหน่งที่คาร์บอนต่าง ๆ เป็นตัวเลข คาร์บอนตรงรอยต่อของวงเบนซีนมีตำแหน่งตามตัวเลขของคาร์บอนตัวก่อนแล้วตามด้วยอักษร a, b, ... ตามลำดับ

การเรียกชื่อแอนทราซีนและฟิแนนทรีนที่ถูกรีดิวซ์เพียงบางส่วน จะต้องระบุตำแหน่งและจำนวนไฮโดรเจนที่เติมเข้าไปหน้าชื่อซึ่งขึ้นต้นด้วยคำว่า “hydro” และตามด้วยชื่อสารเดิมก่อนถูกรีดิวซ์

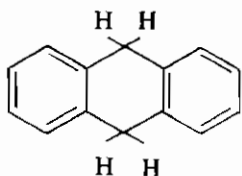
การเรียกชื่อแอนทราซีนและฟิแนนทรีนที่ถูกรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ ให้ใช้คำว่า “perhydro” นำหน้าชื่อสารเดิมก่อนถูกรีดิวซ์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



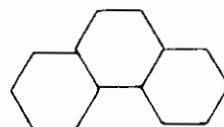
1-Methylantracene



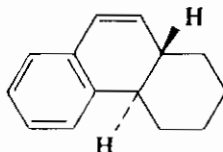
9-Methylphenanthrene



9,10-Dihydroanthracene



Perhydrophenanthrene

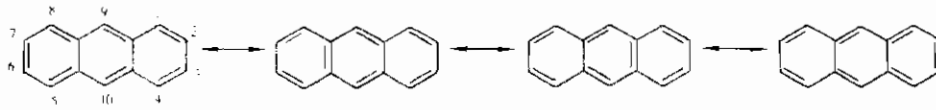


*trans*-1,2,3,4,4a,10a-Hexahydrophenanthrene

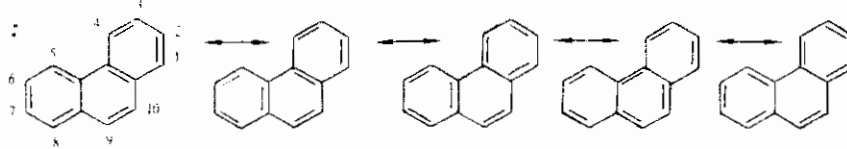
**5.2.2 โครงสร้างโมเลกุลของแอนทราซีนและฟิแนนทรีน** แอนทราซีนและฟิแนนทรีนเป็นสารประกอบแอโรแมติก มีอะตอมมิกออร์บิทัลชนิดเดียวกับแนฟทาลีน โครงสร้างของแอนทราซีนและฟิแนนทรีนจึงเป็นวงแบน ทุกคาร์บอนอะตอมเป็น  $sp^2$ -ไฮบริไดซ์ (ภาพ 5.4) มีกลุ่มหมอกพายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล

แอนทราซีนมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้สี่แบบ ส่วนฟิแนนทรีนมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ห้าแบบ ดังต่อไปนี้

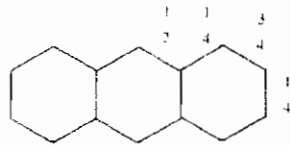
**แอนทราซีน :**



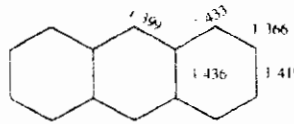
**ฟิแนนทรีน :**



ถ้าสมมติว่าแต่ละโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่างก็เป็นส่วนหนึ่งของเรโซแนนซ์ไฮบริด ดังนั้นพันธะระหว่าง C-1 กับ C-2 ของแอนทราซีนมีสภาพพันธะคู่เท่ากับ  $\frac{3}{4}$  และมีขนาดสั้นกว่าพันธะระหว่าง C-2 กับ C-3 ซึ่งมีสภาพพันธะคู่เท่ากับ  $\frac{1}{4}$  เท่านั้น จากการวัดความยาวพันธะในแอนทราซีนพบว่า พันธะระหว่าง C-1 และ C-2 สั้นกว่าพันธะระหว่าง C-2 และ C-3 จริง

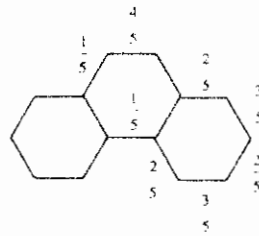


สภาพพันธะคู่



ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะที่ไม่เท่ากันในสารประกอบพอลินิวเคลียร์แอโรแมติกจะเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นในฟิแนนทรีน พันธะระหว่าง C-9 และ C-10 ในฟิแนนทรีนมีลักษณะพันธะคู่เท่ากับ  $\frac{4}{5}$  จากการทดลองได้พิสูจน์ว่าพันธะระหว่าง C-9 กับ C-10 มีสมบัติดังเช่นสมบัติของพันธะคู่โดยทั่วไป

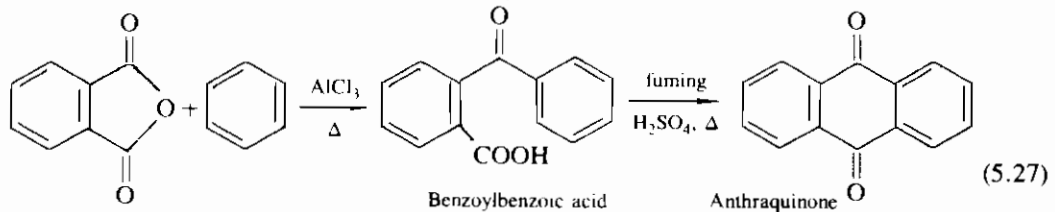


สภาพพันธะคู่

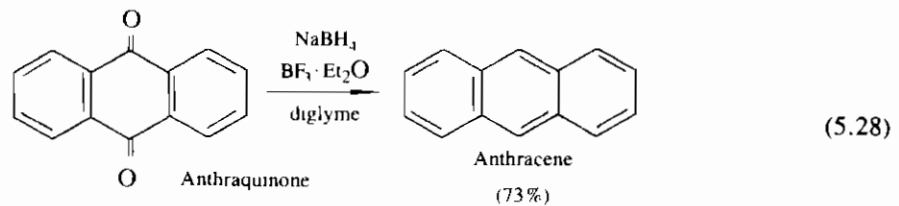
5.2.3 สมบัติทางกายภาพ แอนทราซีนมีจุดหลอมเหลว  $216^{\circ}$  วาวแสงเป็นแสงสีน้ำเงิน การวาวแสง (fluorescence) จะลดลงถ้ามีสิ่งเจือปนเพิ่มขึ้น ส่วนฟิแนทรีนมีจุดหลอมเหลว  $101^{\circ}$  เป็นสารไม่มีสีและไม่วาวแสง แต่ถ้าละลายในตัวทำละลายเบนซีน ฟิแนทรีนจะวาวแสงสีน้ำเงิน

5.2.4 การเตรียม แอนทราซีนและฟิแนทรีนหาได้จากธรรมชาติในน้ำมันดินซึ่งเมื่อแยกออกมาได้จะมีความบริสุทธิ์เพียงพอที่จะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ แต่ถ้าต้องการสังเคราะห์ แอนทราซีนและฟิแนทรีนก็มีวิธีเตรียมดังนี้

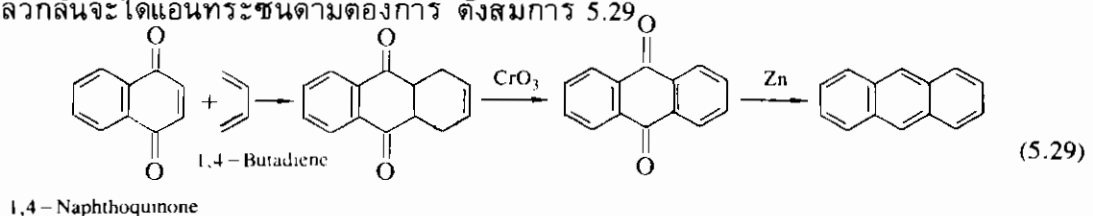
5.2.4.1 ปฏิกริยาเอซิเลชัน แอนทราซีนและอนุพันธ์ของแอนทราซีนสังเคราะห์ได้จากเทลิกแอนไฮไดรด์กับสารประกอบของเบนซีน (เปรียบเทียบกับวิธีของฮาเวิร์ท) ดังสมการ 5.27



แอนทราควิโนนถูกรีดิวซ์เป็นแอนทราซีนได้โดยใช้ตัวรีดิวซ์ได้หลายชนิด แต่ถ้าใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์กับโบรอนฟลูออไรด์ในอีเทอร์จะสะดวกกว่า ดังสมการ 5.28



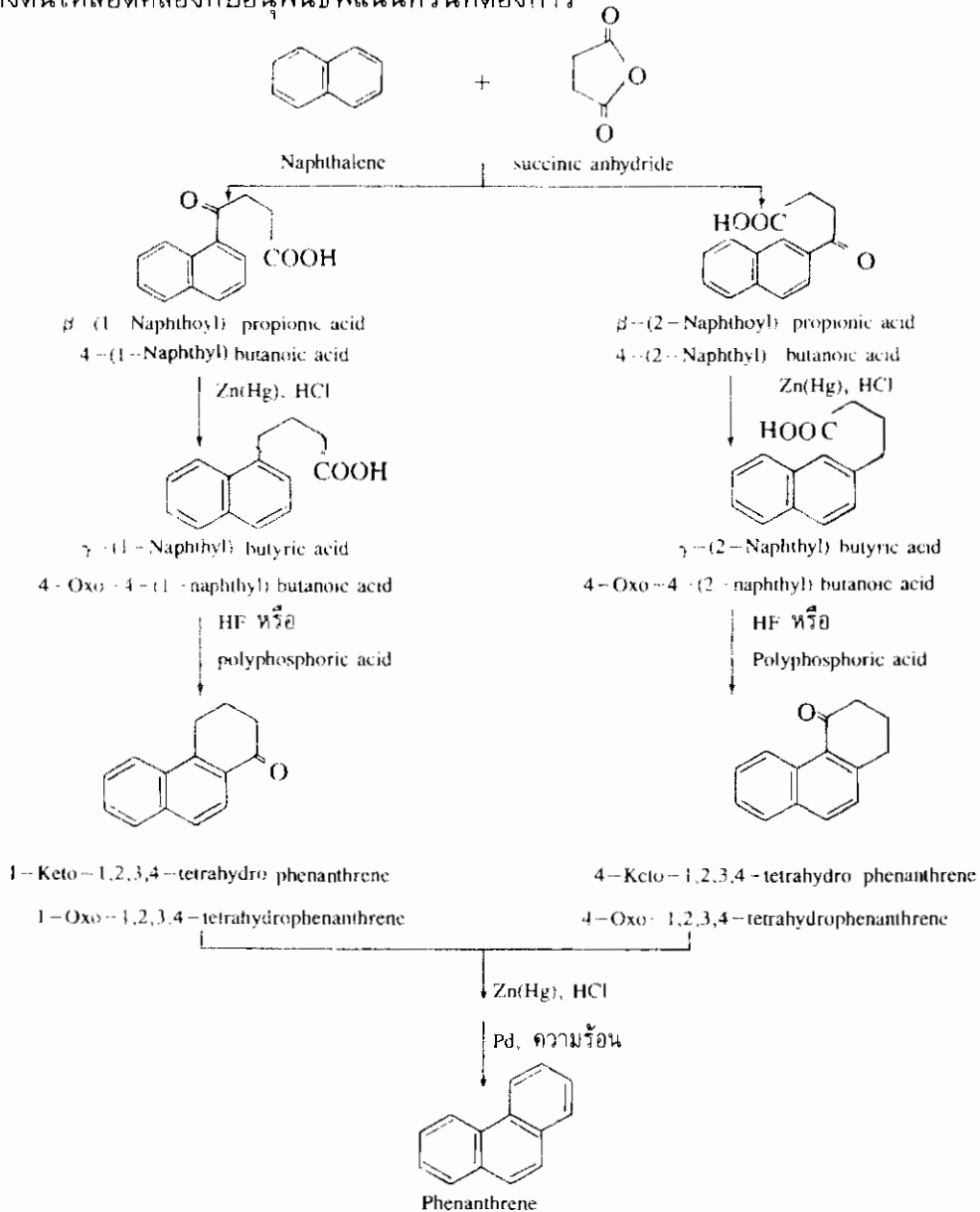
5.2.4.2 ปฏิกริยาดีลส์อัลเดอร์ แอนทราซีนสามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกริยาดีลส์อัลเดอร์ โดยใช้ 1,4-naphthoquinone ทำปฏิกริยากับ butadiene ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกออกซิไดส์ด้วยโครเมียมไทโรกไซด์ในกรดอะซิติกกลั่น ขั้นตอนต่อไปจึงรีดิวซ์ด้วยผงสังกะสี แล้วกลั่นจะได้แอนทราซีนตามต้องการ ดังสมการ 5.29



5.2.4.3 การสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท ฟิแนทรีนเตรียมได้โดยวิธีของฮาเวิร์ท โดยใช้แนพทาลีนแทนเบนซีน ทำปฏิกริยาเอซิเลชันกับซัคซินิกแอนไฮไดรด์ ที่ตำแหน่ง 1 และ 2 (แผนปฏิกริยา 5.6) ผลผลิตทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้เป็นสารบริสุทธิ์ แต่ละไอโซ-

เมอร์สามารถใช้เตรียมฟิแนนทรินได้ เป็นที่น่าสังเกตว่า โซ่กิ่งของ  $\gamma$ -(2-naphthyl) butyric acid มีวงเป็นวงเข้าเกาะกับคาร์บอนของแนพทาลีนที่ตำแหน่ง 1 แทนที่จะเป็นตำแหน่ง 3 ซึ่ง จะสังเคราะห์เป็นแอนทราซีนต่อไปได้ เหตุผลก็คือ โซ่กิ่งดังกล่าวเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนจึงเหนี่ยวนำทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่ง 1 (หัวข้อ 5.1.5.4)

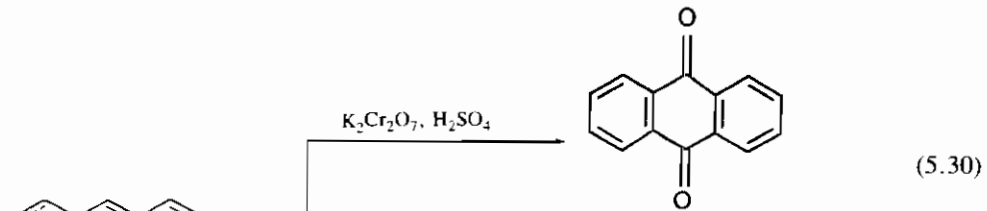
อนุพันธ์ของฟิแนนทรินเตรียมได้โดยใช้วิธีสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท แต่ต้องเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นให้สอดคล้องกับอนุพันธ์ฟิแนนทรินที่ต้องการ



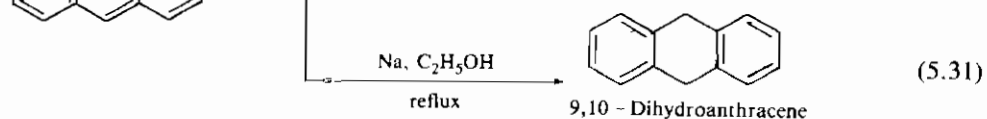
แผนปฏิกิริยา 5.6 การเตรียมฟิแนนทรินตามวิธีสังเคราะห์แบบฮาเวิร์ท

## 5.2.5 สมบัติทางเคมี

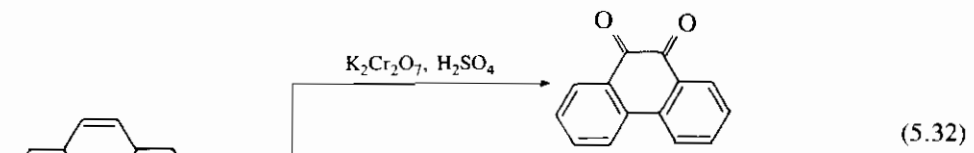
5.2.5.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน แอนทราซีนและฟิแนนทรีนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่าแนพทาลีน ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันในแอนทราซีนและฟิแนนทรีนเกิดที่ตำแหน่ง 9 และ 10 ดังตัวอย่างต่อไปนี้



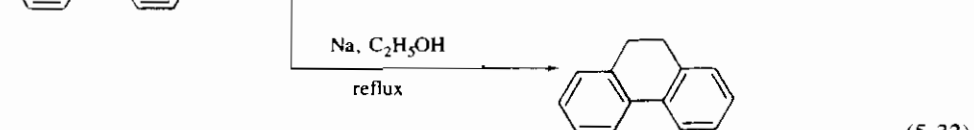
9,10 - Anthraquinone



9,10 - Dihydroanthracene



9,10 - Phenanthraquinone



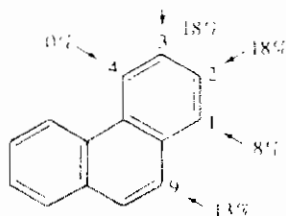
9,10 - Dihydrophenanthrene

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน แอนทราซีนและฟิแนนทรีนได้สูญเสียวงเบนซีนวงกลางไป ทำให้แอนทราซีนสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ 84-(2×36) หรือ 12 กิโลแคลอรี/โมล และฟิแนนทรีนสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์ไปเท่ากับ 92-(2×36) หรือ 20 กิโลแคลอรี/โมล แต่วงเบนซีนทั้งสองของฟิแนนทรีนที่ไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ยังสามารถคอนจูเกตกันได้ จึงทำให้ฟิแนนทรีนมีพลังงานเรโซแนนซ์เพิ่มขึ้นประมาณ 0-8 กิโลแคลอรี/โมล ดังนั้นพลังงานเรโซแนนซ์ของฟิแนนทรีนจึงสูญเสียไปไม่ถึง 20 กิโลแคลอรี/โมล

ถ้าสมมติว่าแอนทราซีนและฟิแนนทรีนยอมสูญเสียวงเบนซีนวงข้าง ๆ ไปวงหนึ่งแทนที่จะเป็นวงกลาง แอนทราซีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์มากขึ้น กล่าวคือ จะสูญเสียพลังงาน

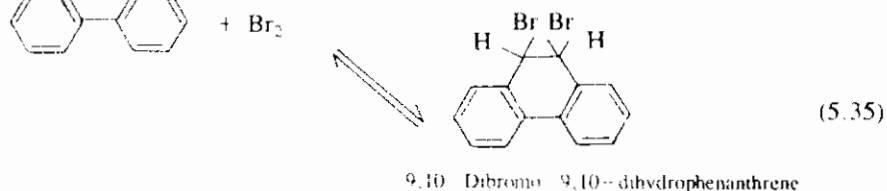
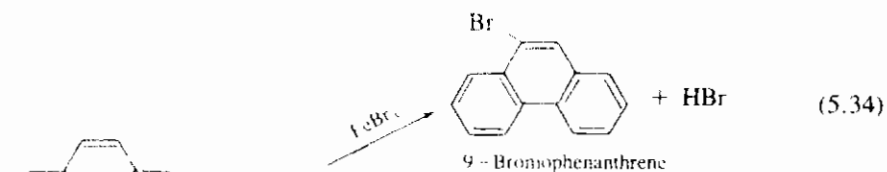
เรโซแนนซ์เท่ากับ 84-61 หรือ 23 กิโลแคลอรี/โมล และฟิแนทรีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์มากขึ้นเช่นเดียวกัน คือเท่ากับ 92-61 หรือ 31 กิโลแคลอรี/โมล ดังนั้นแอนทราซีนและฟิแนทรีนจึงเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง 9 และ 10 เพื่อต้องการสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์เป็นจำนวนที่น้อยกว่า

5.2.5.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ ทั้งแอนทราซีนและฟิแนทรีนทำปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้ แต่ผลผลิตที่ได้ (ยกเว้นบางปฏิกิริยา) มักไม่มีประโยชน์ในทางสังเคราะห์ เพราะเป็นผลผลิตผสมซึ่งประกอบด้วยสารประกอบที่มีหมู่แทนที่หมู่เดียวที่มีการแทนที่ที่ตำแหน่งแตกต่างกัน และมีผลผลิตที่เป็นสารประกอบที่มีหมู่แทนที่มากกว่าหนึ่งหมู่ในสารประกอบเดียวกันผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์สามารถควบคุมได้โดยใช้ภาวะปฏิกิริยาที่เหมาะสม กล่าวคือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ตัวทำละลายหรือตัวเร่งปฏิกิริยา จะสามารถเอื้ออำนวยให้ผลผลิตของไอโซเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งมีผลได้สูงกว่าไอโซเมอร์ตัวอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น ฟิแนทรีนทำปฏิกิริยาซัลฟะเนชันที่อุณหภูมิ 60° ให้ผลผลิตผสมที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกเกาะกับฟิแนทรีนที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 4 และ 9 (ภาพ 5.5) แต่ที่อุณหภูมิ 120° จะให้ผลผลิตส่วนใหญ่ที่เกิดจากการแทนที่ที่ตำแหน่ง 2 และ 3 เท่านั้น

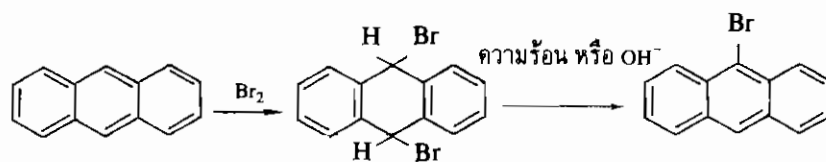


ภาพ 5.5 ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาซัลฟะเนชันในฟิแนทรีน

ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของแอนทราซีนและฟิแนทรีนเกิดที่ตำแหน่ง 9 (9-bromophenanthrene) มีประโยชน์ในการเตรียมอนุพันธ์ของฟิแนทรีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง 9) ดังสมการต่อไปนี้

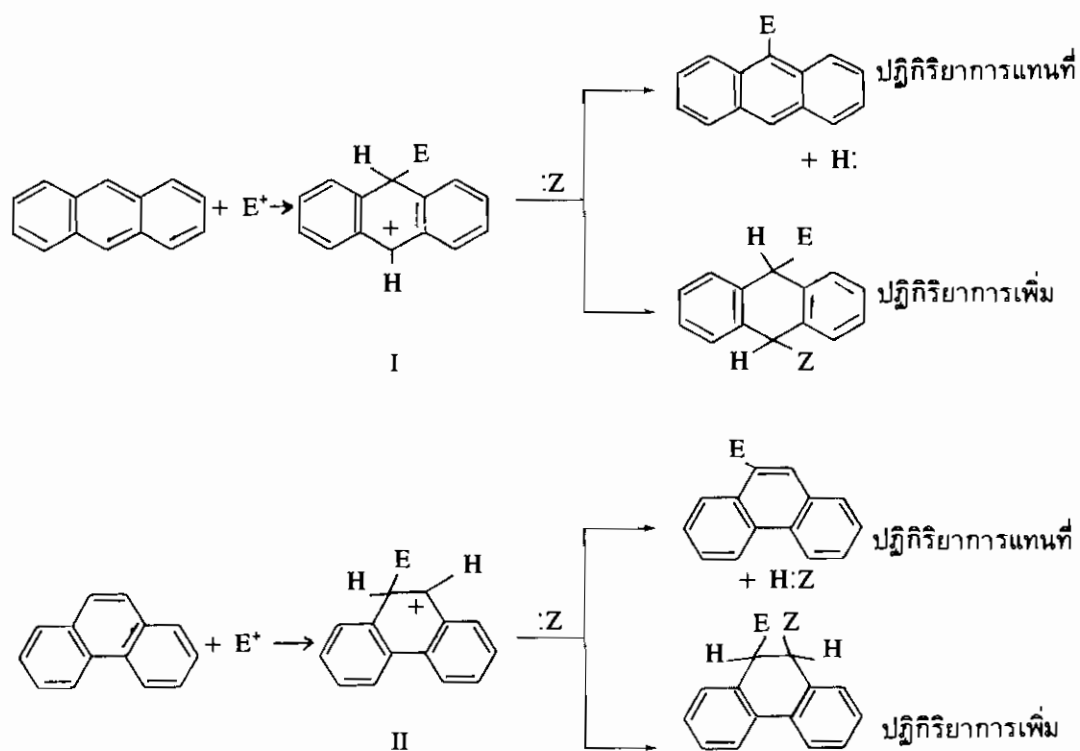






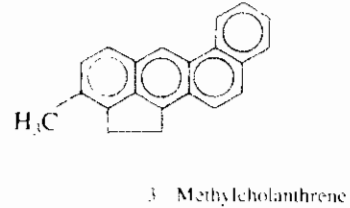
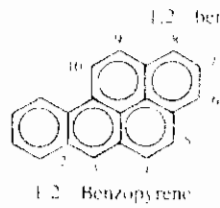
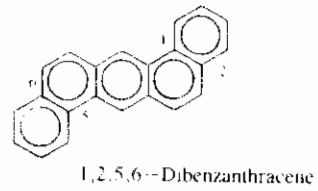
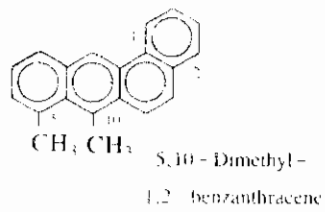
(5.36)

กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการเพิ่มของแอนทราซีนและฟิแนนทรีนแสดงในแผนปฏิกิริยา 5.7 คาร์โบแคตไอออน I และ II เสถียรที่สุด เพราะสามารถรักษาวงเบนซีนไว้ได้ถึงสองวงจากจำนวนเต็มสามวง คาร์โบแคตไอออนทั้งสองนี้อาจจัดโปรตอนออกไปกลายเป็นผลผลิตชนิดแทนที่ หรือให้เบสเข้าเกาะกลายเป็นผลผลิตชนิดการเพิ่ม



แผนปฏิกิริยา 5.7 กลไกปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการเพิ่มของแอนทราซีนและฟิแนนทรีน

สารประกอบพอลิциคลิกแอโรแมติกได้รับความสนใจมากขึ้น เพราะส่วนใหญ่เป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) สารที่เป็นอันตรายมาก ๆ มักเป็นอนุพันธ์ของ 1,2-benzanthracene ดังตัวอย่างต่อไปนี้



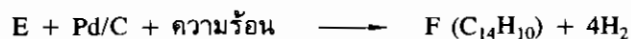
## คำถามบทที่ 5

5.1 Mononitronaphthalene และ dinitronaphthalene มีไอโซเมอร์ได้อย่างละกี่ไอโซเมอร์

5.2 จงเขียนสูตรโครงสร้างและชื่อของผลผลิตจากปฏิกิริยาของแนพทาลีนกับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

- |   |   |
|---|---|
| (1) $\text{CrO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$                  | (2) $\text{O}_2, \text{V}_2\text{O}_5$                    |
| (3) $\text{Na}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$              | (4) $\text{Na}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$         |
| (5) $\text{H}_2, \text{Ni}$                                 | (6) $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$                 |
| (7) $\text{Br}_2$   | (8) conc. $\text{H}_2\text{SO}_4, 80^\circ$               |
| (9) conc. $\text{H}_2\text{SO}_4, 160^\circ$                | (10) $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3, \text{CS}_2$ |
| (11) $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3, \text{PhNO}_2$ | (12) succinic anhydride, $\text{AlCl}_3, \text{PhNO}_2$   |

5.3 แนพทาลีนถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยปฏิกิริยาตามขั้นตอนต่อไปนี้



อยากทราบว่า F คืออะไร

5.4 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จาก 1-nitronaphthalene และเลือกใช้สารอินทรีย์หรือสารประกอบแอลิแฟติกได้ตามต้องการ

- |                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| (1) 1-naphthylamine              | (2) $\alpha$ -iodonaphthalene  |
| (3) $\alpha$ -naphthonitrile     | (4) $\alpha$ -naphthoic acid   |
| (5) $\alpha$ -naphthoyl chloride | (6) 1-naphthyl ethyl ketone    |
| (7) 1-(n-propyl) naphthalene     | (8) $\alpha$ -naphaldehyde     |
| (9) (1-naphthyl) methanol        | (10) 1-chloromethylnaphthalene |

5.5 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จาก 1-bromonaphthalene และให้ใช้สารอนินทรีย์หรือสารประกอบแอลิแฟติกได้ตามต้องการ

- (1) 1-naphthylmagnesium bromide
- (2) 1-naphthalenecarboxylic acid
- (3) 2-(1-naphthyl)-2-propanol
- (4) 1-isopropylnaphthalene
- (5) 1-naphthylcarbinol ( $1-C_{10}H_7-CH_2OH$ )
- (6) 1-(1-naphthyl) ethanol
- (7) 2-(1-naphthyl) ethanol

5.6 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาเอซิเลชันของแนพทาลีน

- (1) 2-ethylnaphthalene
- (2) 2-(2-naphthyl)-2-butanol
- (3) 2-(*sec*-butyl) naphthalene
- (4) 1-(2-naphthyl) ethanol
- (5)  $\gamma$ -(2-naphthyl) butyric acid

5.7 จงเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากแนพทาลีนและสารอื่น ๆ ได้ตามต้องการ

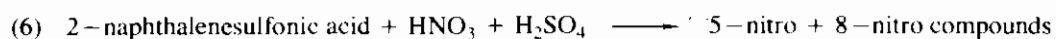
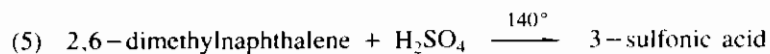
- (1) 2-bromonaphthalene
- (2)  $\beta$ -naphthonitrile
- (3)  $\beta$ -naphthoic acid
- (4)  $\beta$ -naphthaldehyde

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 +  $CH_3COCl + AlCl_3 + CS_2 \longrightarrow$  1-aceto compound
- (2) 2-methoxynaphthalene +  $CH_3COCl + AlCl_3 + PhNO_2 \longrightarrow$  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



5.10 จงแสดงวิธีเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากเบนซีน และให้ใช้สารอนินทรีย์และสารประกอบแอลิแฟติกได้ตามต้องการ

(1) 2-methylnaphthalene

(2) 1-methylnaphthalene

5.11 ในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ถ้าวางเบนซีนข้างใดข้างหนึ่งของแอนทราซีนถูกทำลาย แอนทราซีนจะสูญเสียพลังงานเรโซแนนซ์จำนวนเท่าใด

5.12 จงเขียนสูตรโครงสร้างของ A-I จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2-methylphenanthrene และบอกชื่อปฏิกิริยาของแต่ละขั้นตอนด้วย

