

บทที่ 4

แอโรเมติกไฮโดรคาร์บอน และพอลิไซคลิกแอโรเมติกไฮโดรคาร์บอน

สาระสำคัญ

แอโรเมติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic hydrocarbons) สารประกอบที่เป็นวงและมีพันธะคู่สลับพันธะเดียว (aromaticity) อีนๆ พลังงานเรโซแนนซ์ สภาพแอโรเมติกหรือสมบัติที่เป็นแอโรเมติก กฎของ Hückel ระบบคอนจูเกตในวง

การเตรียมสารประกอบของเบนซิน ปฏิกิริยาของแอโรเมติกไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ กลไกปฏิกิริยาทั่วไปซึ่งเกิดผ่านการโรบแคตไอออนที่มีเสถียรภาพสูง เช่น การแทนที่ด้วยอะโลเจน หมุนไนโตร หมุนกรดซัลโฟนิก และปฏิกิริยาแบบ Friedel-Crafts ตำแหน่งการเข้าแทนที่และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ชนิดของหมุนอะคอมที่มีอยู่เดิมที่เป็นหมุนอะคอมชนิดให้อิเล็กตรอนและชนิดดึงอิเล็กตรอน การกำหนดตำแหน่งการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์โดยหมุนอะคอมเหล่านี้

สารประกอบแอโรเมติกที่มีโซ่ไฮโดรคาร์บอนข้างวงจะเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ข้าง ปฏิกิริยาที่ตำแหน่งเบนซิล (benzylic position) อินเดอร์มีเดียดที่มีเสถียรภาพ ซึ่งมาจากการเคลื่อนอิเล็กตรอนในวง

ไม่เลกุลที่ประกอบด้วยวงเบนซินหลายวงอาจมีวงเบนซินแยกกัน และวงเบนซินเชื่อมติดกันมีการใช้พันธะร่วมกันในโครงสร้าง ลักษณะโครงสร้างและปฏิกิริยาเคมี และสารตัวอย่างที่สำคัญ

จุดประสงค์การเรียนรู้

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนบทนี้แล้วนักศึกษาควรจะสามารถ

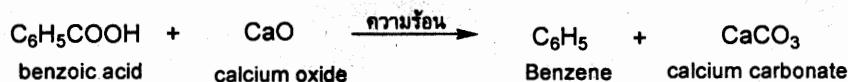
- ให้ความหมายของ aromatic, anti-aromatic, nonaromatic กฎของ Hückel เกณฑ์ของ สภาพแอลเโรเมติก ยกด้วยอย่างและเปรียบเทียบได้
- อธิบายเสถียรภาพของเบนซิน พลังงานเรโซนэнซ์ ความแตกต่างจากแอลกีนทั่วไปได้
- เรียกชื่อสารประกอบแอลเโรเมติกด้วยระบบ IUPAC หรือระบบสามัญ เช่นสูตรโครงสร้าง จากชื่อตามระบบที่กำหนดให้ได้
- อธิบายความหมายของคำสำคัญที่เกี่ยวข้องได้ เช่น activating group, deactivating group, ortho-para director, meta-director, resonance stabilization และเอฟเฟกต์ไอโซเมอร์
- จำแนกประเภทของปฏิกิริยาที่เกิดกับวงเบนซิน ทำนายผลิตผล รีอเจนต์ และ/หรือสภาวะ ของปฏิกิริยาทุกประเภทที่เกิดได้
- เปรียบเทียบโครงสร้างและความว่องไวต่อปฏิกิริยาได้
- นำปฏิกิริยาของสารประกอบที่เกี่ยวข้องไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอื่น วางแผนการ สังเคราะห์และเขียนปฏิกิริยาการเตรียมโมเลกุลเป้าหมายได้
- จำแนกประเภทและยกด้วยอย่างสารประกอบพอลิไซคลิกแอลเโรเมติก
- อธิบายปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่เกิดกับสารประกอบเบนซิน ทั่วไปได้
- ยกด้วยอย่างสารประกอบพอลิไซคลิกแอลเโรเมติกในสิ่งแวดล้อมได้

บทนำ

แอกรีน (Arenes) หรือแอกโรเมติกไฮดรอคาร์บอน (Aromatic hydrocarbons) หมายถึงสารประกอบที่มีเสถียรภาพสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างที่มีพันธะคู่ 3 พันธะที่อยู่ในระบบค่อนจุเกต แอกรีนมีสมบัติพิเศษที่เรียกว่า สภาพแอกโรเมติก (aromaticity) ด้วยอย่างสำคัญซึ่งเป็นเป็นกรณีศึกษาเบื้องต้น คือ วง benzene ซึ่งมีค่าดัชนีการขาดไฮดรอเจนเท่ากับ 4 และเป็นตัวแบบสารประกอบแอกโรเมติกที่มี π -system ที่สมมาตร

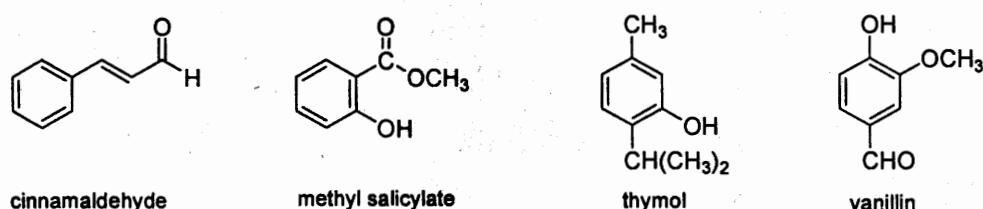
เบนชีน เป็นไฮโดรคาร์บอนที่พบโดย Michael Faraday ในปี คศ.1825 สถานะเป็นของเหลว ได้จากน้ำมันที่ใช้ให้ความสว่าง เมื่อทำการทดลองบางอย่างได้ทราบว่าสารนี้มีจำนวนของ C เท่ากับ H

ในปี คศ.1834 Eilhardt Mitscherlich เดรย์มสารนี้โดยให้ความร้อนกรดเบนโซอิก (benzoic acid) กับปูนขาวและพบว่าสารที่ได้มีสูตรโมเลกุล C_6H_6 เนื่องจากมีความเกี่ยวข้องกัน กับกรดเบนโซอิก จึงให้ชื่อ benzin ซึ่งต่อมาถูกเปลี่ยนเป็น benzene



ในปีเดียวกัน Auguste Laurent ให้ข้อสรุปว่า phène ซึ่งเป็นที่มาของ phenol และหมู่ phenyl (หมู่ไฮโดรคาร์บอนจากเบนซินที่ขาด H ไป 1 อะตอม) ต่อมา Charles Mansfield แยกเบนซินได้จากน้ำมันดินปี คศ.1845 และผลิตเบนซินในระดับอุตสาหกรรมจากน้ำมันดิน

August Wilhelm von Hofmann ได้ใช้คำ *aromatic* ในปี คศ.1855 เพื่อใช้เรียกสารชั้น มีความเกี่ยวเนื่องกับเหล่านี้ ซึ่งมีอัตราส่วนของ C:H ต่ำ และมักมีกลิ่นหอม ได้แก่สารจากเครื่องเทศ เช่น จากรอบเชย (cinnamaldehyde) น้ำมันมะกอก (methyl salicylate) วนิลลา และไทมอล (thymol)



4.1 โครงสร้างของเบนซีน

จากสูตรโมเลกุล C_6H_6 ที่พับทำให้มีการเสนอสูตรโครงสร้างในระยะแรกๆ หลายแบบ
ได้แก่ แบบเคคูเด แบบเดวาร์ แบบเคลาส์ และแบบลาเดนเบิร์ก เป็นต้น



Kekulé Benzene
1865



Dewar Benzene
1867



Claus Benzene
1867



Ladenburg Benzene
(Prismane)
1869

ข้อยุติเรื่องโครงสร้างอัธยาษัยได้ด้วยการสังเคราะห์ ปฏิกิริยาที่คาดว่าได้โครงสร้างแบบ Kekulé นั้นให้ผลิตผลที่มีสมบัติทางกายภาพเหมือนเบนซิน ส่วนโครงสร้างแบบ Ladenburg¹ เครื่ยมไม่ได้ในขณะนั้นเนื่องจากวงแหวนในโครงสร้างมีความเครียดสูงมาก

4.1.1 โครงสร้างแบบ Kekulé และโครงสร้างที่แท้จริง

August Kekulé ได้อธิบายโครงสร้างของเบนซินโดยยึดหลักต่อไปนี้

1. เบนซิน คือ C_6H_6
2. H ทุกอะตอมเสมอเหมือนกัน
3. คาร์บอนในโครงสร้างตามทฤษฎี ต้องมี 4 พันธะ

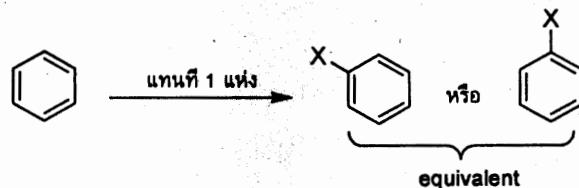
โครงสร้างแบบ Kekulé ของเบนซิน เป็นโครงสร้างที่คาร์บอน 6 อะตอมต่อกันเป็นวง เป็นรูปหกเหลี่ยม มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว คาร์บอนแต่ละอะตอมมีไฮโดรเจนมาก 1 อะตอม คาร์บอนแต่ละอะตอมมี 3 พันธะที่สร้างกับคาร์บอนข้างเคียง (1 พันธะเดี่ยว และ 1 พันธะคู่)



เมื่อพิจารณาโครงสร้างแบบ Kekulé จะมี 3 พันธะคู่ แสดงว่าสารนี้จะมีปฏิกิริยาคล้ายแอลกิโนด้วย เช่น ปฏิกิริยาเดิมที่พันธะคู่ แต่ในความเป็นจริงเบนซินเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ได้ยากกว่าแอลกิโนดมาก (โดยทั่วไปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ไฮโดรเจนของเบนซิน)

แม้ว่าโครงสร้างแบบ Kekulé เป็นเหตุเป็นผลมากที่สุดในขณะนั้น แต่อธิบายไม่ได้ในหลายประการ เช่น เบนซินไม่เกิดปฏิกิริยาการเดิมที่พันธะคู่แบบแอลกิโนด แต่เกิดการแทนที่ที่ไฮโดรเจน โดยให้ผลิตผลที่มีการแทนที่ 1 แห่ง เพียงชนิดเดียว ซึ่งหมายความว่า H ทั้ง 6 อะตอม เสมือนกัน

¹ โครงสร้างแบบ Ladenburg เครื่ยมได้ต่อมากายหลัง กวาร้อยปี ในปี คศ.1973 โดย Prof. Thomas J. Katz จากมหาวิทยาลัยโคลัมเบีย และพบว่าสารนี้ต่างจากเบนซินน่องจากเป็นสารที่ระเบิดได้รุนแรง



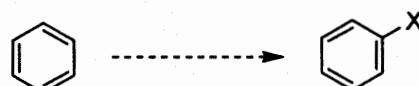
Kekulé ได้สรุปรูปแบบโครงสร้างจากข้อมูลทางการทดลอง ซึ่งไปจัดกันได้กับทฤษฎีเเวเลนซ์ ในช่วงปลายศตวรรษที่ 19 และต้นศตวรรษที่ 20 เชื่อกันว่าการที่เป็นเชิงมีสมบัติพิเศษ เป็นเพราะโครงสร้างมีพันธะคู่สลับพันธะเดียว ได้มีการสังเคราะห์ cyclooctatetraene ในปี คศ. 1911 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวง มีพันธะคู่สลับพันธะเดียวเช่นกัน สารนี้ไม่มีสมบัติแบบเบนซิน แต่เป็นแบบแอลกิลค่อนมากกว่า



cycloocta-1,3,5,7-tetraene

4.1.2 เสถียรภาพของเบนซินและเรโซแนนซ์

วงแหวนของเบนซินมีเสถียรภาพมากผิดปกติ เกิดการเปลี่ยนแปลงยาก เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดกับแอลกิลทั่วไป เบนซินไม่แสดงความว่องไวต่อปฏิกิริยาในแบบที่แอลกิลเป็น (ตารางที่ 4.1) ความไวต่อปฏิกิริยาเคมีของเบนซินเป็นการแทนที่มากกว่าการเติมเพื่อรักษาลักษณะพิเศษของวงแหวนเอาไว้ แสดงว่างเบนซินต้องมีเสถียรภาพมาก



ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบความไวต่อปฏิกิริยาที่พันธะคู่ของไครโคลเอกซิน และเบนซิน

เรอเจนต์		
สารละลายน้ำ KMnO ₄ เจือจางและเย็น	ปฏิกิริยา hydroxylation	ไม่เกิดปฏิกิริยา
Br ₂ ใน CCl ₄	ปฏิกิริยาการเติม Br ₂	ไม่เกิดปฏิกิริยา
HI	ปฏิกิริยาการเติม HI	ไม่เกิดปฏิกิริยา
H ₂ , Ni	ปฏิกิริยาการเติม H ₂ ไอโคโรเจน 25°C, 20 psi	เกิดช้ามาก > 100°C, 1500 psi

เสถียรภาพของเบนซีน

เบนซีนที่แท้จริงมีเสถียรภาพสูงกว่าโครงสร้างแบบ Kekulé' ตารางที่ 4.2 แสดง พลังงานความร้อนของปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนซึ่งให้สารประกอบชนิดเดียวกัน โดย เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่คาดว่าจะได้ และเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาของ โครงสร้างคล้ายกันที่เป็นไซเปิด

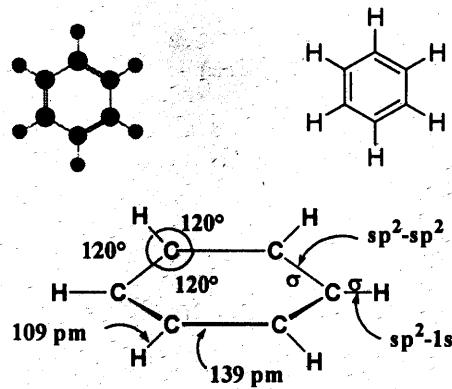
จะเห็นว่าค่าที่ทดลองได้จากเบนซีน และจากโครงสร้างสมมติ 1,3,5-cyclohexatriene จะ แตกต่างกันเป็นพิเศษ คือ $360 - 208 = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$ และพลังงานของเบนซีนต่ำกว่าโครงสร้าง แบบ Kekulé' มา แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพที่มีมากกว่า ซึ่งเรียก พลังงานเรโซแนนซ์ เสถียร ภาพที่เพิ่มสูงมากเช่นนี้เป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบแอกโรเมติกทุกประเภท

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบค่าความร้อนจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene เบนซีน และ 1,3,5-hexatriene

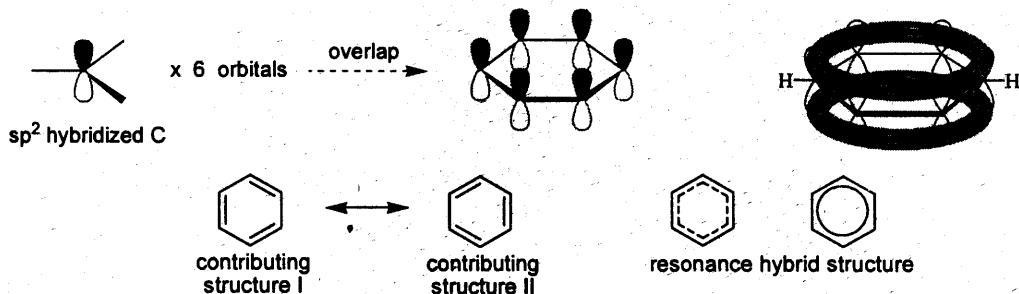
ปฏิกิริยา	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$		
	ค่าจากการทดลอง	ค่าที่คาดว่าจะได้	ความแตกต่าง
 + $\text{H}_2 \longrightarrow$ 	-120	—	—
 + $\text{H}_2 \longrightarrow$ 	-232	-240	8
 + $\text{H}_2 \longrightarrow$ 	-208	-360	152
 + $\text{H}_2 \longrightarrow$ 	-337	—	—

4.1.3 โครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีน

การบอนของเบนซีนใช้ออร์บิทัลผสมชนิด sp^2 มีรูปทรงแบบ trigonal planar เมื่อสร้าง พันธะระหว่างกันทำให้ทุกอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน ไม่เลกุลงของเบนซีนจึงแบบราบ อะตอม ทุกอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน ซึ่งโครงสร้างตามแบบ Kekulé' ก็เป็นเช่นนั้น แต่แบบ Kekulé' มีความยาวพันธะไม่เท่ากันคือ ($\text{C}-\text{C}; 154 \text{ pm}$ และ $\text{C}=\text{C}; 134 \text{ pm}$) ซึ่งหมายความว่า โครงสร้างตาม Kekulé' จะมีพันธะยาวสั้นกับพันธะสั้น แต่จากการศึกษาทางสเปกตรอสโคปี พบร่วมเบนซีนเป็นวงแหวนและมีความยาวพันธะ $\text{C}-\text{C}$ เท่ากัน คือ 139 pm สั้นกว่าพันธะคู่และ ยาวกว่าพันธะเดียว



โครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนเป็นโครงสร้างผสมของโครงสร้างแบบลิวอิสสองแบบ โดยอิเล็กตรอนในออร์บิทัล p ไม่ได้อยู่เฉพาะบริเวณของพันธะคู่ แต่เคลื่อนไปได้ทั่ว carcinon ห้องหกอะตอม



4.2 สภาพแ่อโรเมติก และกฎของ Hückel

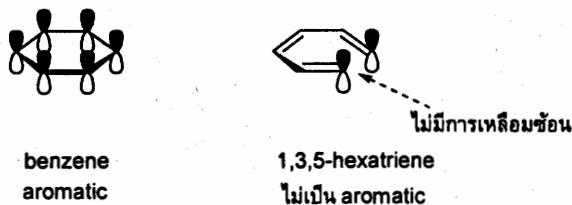
4.2.1 สภาพแ่อโรเมติก (Aromaticity)

สภาพแ่อโรเมติก เป็นสมบัติหรือลักษณะเฉพาะของสารประกอบแ่อโรเมติกที่ทำให้สารมีเสถียรภาพสูงเป็นพิเศษกว่าที่คาดไว้มาก และสูงกว่าโครงสร้างคล้ายกันที่เป็นโซ่อิเล็กทรอนิกส์ ประจำด้วยลักษณะเฉพาะ ดังนี้

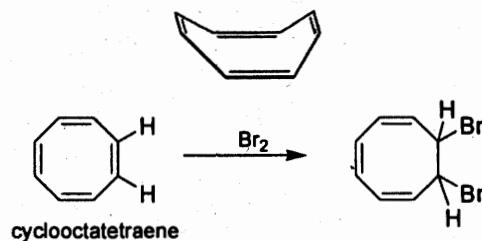
1. โครงสร้างต้องเป็นวงแหวนระบุ

เบนซีนมีวงแหวนระบุ carcinon ห้องหกอะตอมมีออร์บิทัล p ซึ่งแต่ละอันจะเหลือมช้อนกับออร์บิทัล p ที่อยู่ติดกันอย่างต่อเนื่องเป็นวงไปตลอด เบนซีนจึงมีสภาพแ่อโรเมติก และมีเสถียรภาพสูงกว่าโครงสร้างคู่กันที่เป็นโซ่อิเล็กทรอนิกส์

1,3,5-hexatriene มีออร์บิทัล p จำนวน 6 ออร์บิทัลเช่นกัน แต่ออร์บิทัลที่อยู่ปลายห้องด้านไม่มีการเหลือมช้อนกัน สารนี้จึงไม่มีสภาพแ่อโรเมติก (nonaromatic)

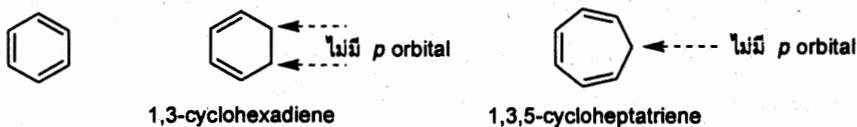


สำหรับ cyclooctatetraene ซึ่งโครงสร้างเป็นวงและมีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว แต่ไม่เลกุลไม่แบบนราน การเหลือมช้อนของพันธะไฟที่อยู่ติดกันเกิดไม่ได้ ไม่มีโครงสร้างเรโซแนร์ สารนี้จึงไม่มีสภาพแกรเมติก เกิดปฏิกิริยาการเดิมแบบแอลกีนทั่วไป



2. ไม่เลกุลต้องมีระบบคอนจูเกตที่ต่อเนื่องและสมบูรณ์

ออร์บิทัล p แต่ละอันที่ดึงจากกับระบานาวงและอยู่ในแนวขวางกัน สามารถเหลือมช้อนทางด้านข้างไปตลอดวง ไม่ขาดช่วง ไฟอิเล็กตรอนจึงเคลื่อนได้ทั่ววง ทำให้มีเสถียรภาพเพราะ พลังงานของโครงสร้างลดลง



1,3-cyclohexadiene และ 1,3,5-cycloheptatriene มีโครงสร้างที่ไม่มีออร์บิทัล p การคอนจูเกตจึงไม่ต่อเนื่องเป็นวง ทั้งคู่จึงเป็น nonaromatic

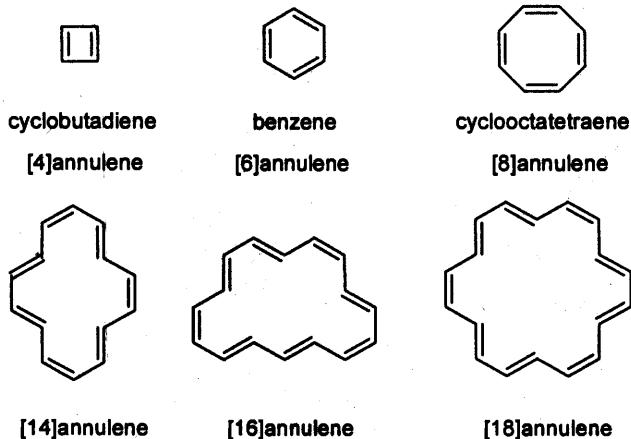
3. ไม่เลกุลต้องเป็นไปตามกฎของ Hückel มี π -อิเล็กตรอนในจำนวนเฉพาะ

โครงสร้างที่มีสภาพแกรเมติกต้องมีจำนวนไฟอิเล็กตรอนตามกฎของ Hückel จำนวน $4n + 2$ (เมื่อ n เป็นเลขจำนวนเต็ม 0, 1, 2, 3...) กล่าวคือต้องมีไฟอิเล็กตรอนในวง 2, 6, 10, 14..... (ถ้าเป็น $4n$ วงแห้วนนั้นเป็น antiaromatic)

เบนซินเป็นสารประกอบแกรเมติก เสถียรภาพจึงสูงเป็นพิเศษ เพราะมีสมบัติครบถ้วน ข้อ และมีไฟอิเล็กตรอน 6 ($n=1$)

4.2.2 Annulenes

Annulenes เป็นไฮโดรคาร์บอนวงเดียว มีพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่รอบวง สูตรโมเลกุลเป็น C_nH_n ขนาดของวงแสดงด้วยตัวเลขในวงเล็บ นิยามมีสภาวะแปรเมดิก แต่บางวงไม่มี (เช่น บนซึ้ง) มีสารที่สังเคราะห์เพื่อพิสูจน์กว่า $4n+2$ ของ Hückel เช่น ไโพลีเล็กตรอน = 12, 14, 16, 18, 20, 24, 30 เฉพาะ [14], [18] และ [30] เป็นโมเลกุลที่มีไโพลีเล็กตรอน $4n+2$ ($n=3, 4$ และ 7 ตามลำดับ)



สารประกอนแปรเมดิก, Antiaromatic และ Nonaromatic

ในทางเคมีสามารถเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของโครงสร้างวงแหวนเหล่านี้ได้ดังนี้

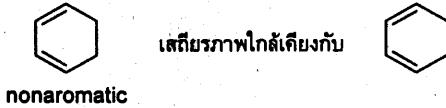
1. **Aromatic:** มีลักษณะตามหัวข้อ 4.2.1 ครบถ้วน และพลังงานของไโพลีเล็กตรอนต่ำกว่าโครงสร้างคู่กันที่เป็นโซ่อิเลคตรอน เนื่องจากไโพลีเล็กตรอนเคลื่อนเป็นวง



2. **Antiaromatic:** มีลักษณะตามข้อ 1 และ 2 คือ โครงสร้างเป็นวงแบน และมีออร์บิทัล π ต่อ กันตลอดวง แต่จำนวนไโพลีเล็กตรอนเป็น $4n$ มีพลังงานสูงกว่าโครงสร้างคู่กันที่เป็นโซ่อิเลคตรอน เนื่องจากการเคลื่อนไโพลีเล็กตรอนทำให้พลังงานสูงขึ้น นอกจากไม่มีสภาวะแปรเมดิกแล้ว ยังไม่เสถียร และไวต่อปฏิกิริยาสูง เช่น



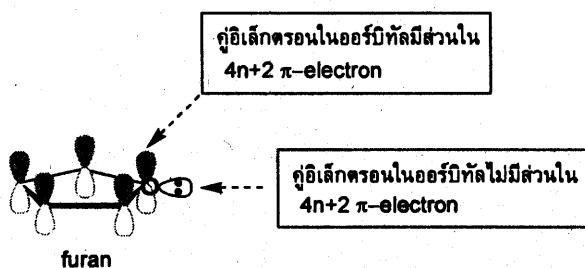
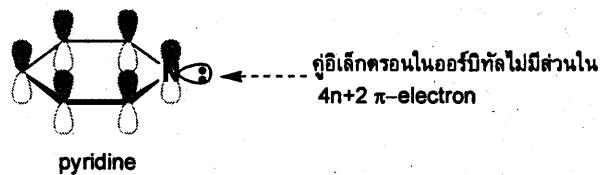
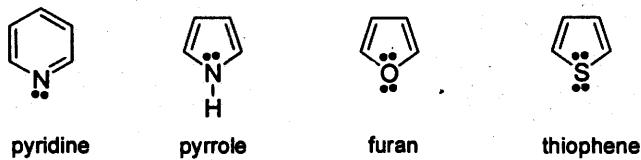
3. Nonaromatic: เป็นวงที่ขาดสมบัติหรือเงื่อนไขตามที่แօโรเมติกหรือ antiaromatic ต้องการ เช่น เป็นวง แต่ขาดความต่อเนื่องในการค่อนจุเกด หรือวงไม่แบน สารเหล่านี้ จะมีพลังงานของไฟอิเล็กตรอนใกล้เคียง หรือเท่ากับโครงสร้างคุณที่เป็นโซ่เปิด



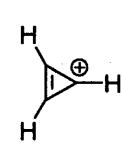
4.2.3 สภาพแօโรเมติกในวงแบบอื่น ๆ

วงแบบอื่นอาจมีสภาพแօโรเมติก ถ้ามีลักษณะเฉพาะของสภาพแօโรเมติกครบถ้วน โครงสร้างเหล่านี้ได้แก่

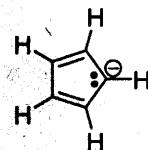
1. วงไฮเตอโรไซคลิกที่เป็นแօโรเมติก (Heterocyclic aromatic rings) โครงสร้างเป็นวง และมีอะตอมอื่น เช่น N, O และ S แทนคาร์บอนในวง และมีสมบัติแบบแօโรเมติก ทุกข้อ เช่น



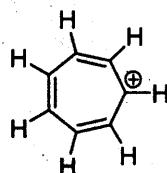
2. Aromatic Ions วงแหน่งที่มีประจุบวกและประจุลบอาจแสดงสมบัติแօโรเมติกได้ เช่น



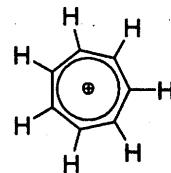
cyclopropenyl cation
(aromatic)
($2 \pi-e$)
 $4n+2 (n=0)$



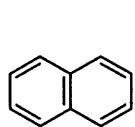
cyclopentadienyl anion
(aromatic)
($6 \pi-e$)
 $4n+2 (n=1)$



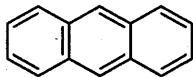
cycloheptatrienyl cation (tropylium ion)
(aromatic)
($6 \pi-e$)
 $4n+2 (n=1)$



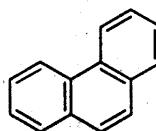
3. สารประกอบพอลิไซคลิกแอกโรเมติกที่มีวงเบนซีน (polycyclic benzenoid aromatic compounds) เป็นสารประกอบที่มีวงเบนซีนเชื่อมติดกันด้วยแต่ 2 วง หรือใช้อะตอม carbon อนร่วมกันด้วยแต่สองอะตอมขึ้นไป เช่น



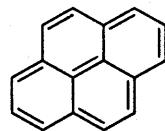
naphthalene
 π -electron = 10



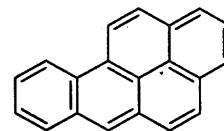
anthracene
 π -electron = 14



phenanthrene
 π -electron = 14

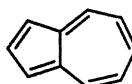


pyrene
 π -electron = 16



benzo[α]pyrene
 π -electron = 20

4. Nonbenzenoid aromatic compounds ได้แก่ แอกโรเมติกไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีวงเบนซีน เช่น azulene

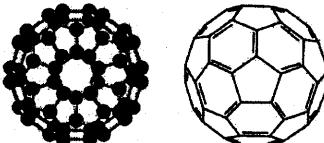


azulene

4.2.4 อัญรูปชนิดใหม่ของคาร์บอน

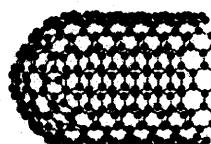
ฟูลเลอเรน (Fullerenes) เป็นอัญรูปของคาร์บอนที่จับกันเป็นรูปทรงกลม ทรงรี ทรงกระบอก เป็นแผ่น หรือหลอด โดยที่คาร์บอนทุกอะตอมเป็นชนิด sp^2 ได้แก่

1. Buckyball หรือ buckminsterfullerene² (C60) ประกอบด้วยวงแหวนขนาด 5- และ 6-อะตอม อย่างละ 12 และ 20 วง ตามลำดับ เชื่อมต่อกันเป็นทรงกลมกลวง แบบ “ลูกฟุตบอล”



Buckyball

2. Carbon Nanotubes (CNT): คาร์บอนนาโนทิวบ์ ปลายด้านหนึ่งปิดด้วยครึ่งทรงกลม ของ buckyball แบบ C60 ซึ่งต่อ กับทรงกระบอกของวงแอลูเมติกที่เชื่อมติดกัน เป็นหลอด คาร์บอนทุกอะตอมในนาโนทิวบ์เป็นชนิด sp^2 โครงสร้างพันธะแข็งแรง กว่าเพชร นาโนทิวบ์เรียงอยู่ด้วยกันแบบเกลียวเชือกโดยอาศัยแรงวนเดอราลส์

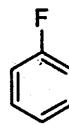


Carbon Nanotubes (CNT)

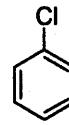
4.3 การเรียกชื่อสารประกอบของเบนซีน

4.3.1 อนุพันธ์เบนซีนที่มีการแทนที่ 1 แห่ง เรียกได้ 2 แบบ คือ

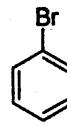
4.3.1.1 เรียกเป็นอนุพันธ์ของเบนซีน ขึ้นด้วยหมู่แทนที่และลงท้ายด้วย benzene



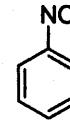
fluorobenzene



chlorobenzene



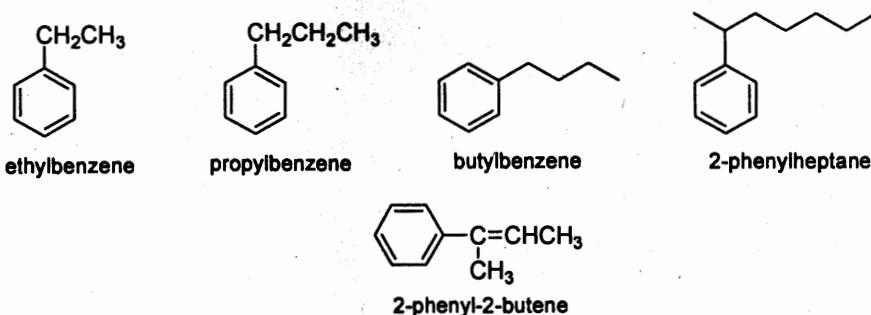
bromobenzene



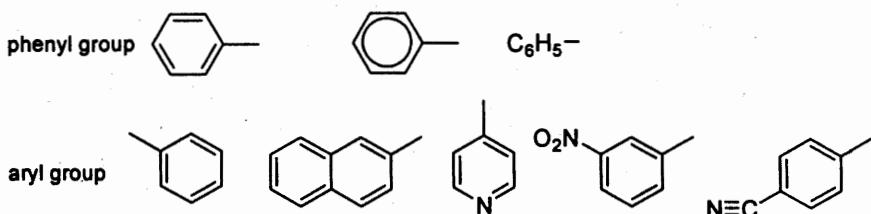
nitrobenzene

² ชื่อนี้เป็นเกียรติแก่ Richard Buckminster Fuller สถาปนิกเจ้าของผลงาน Geodesic dome อันเลื่องชื่อในงานอิเล็กซ์ปี 1967 ที่เมือง Montreal ประเทศแคนาดา C60 และ C70 fullerenes พบร้อยนักเคมี 3 ท่าน ซึ่งได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีร่วมกัน ในปี คศ.1996 คือ Prof. Sir Harry W. Kroto FRS, จากมหาวิทยาลัย Sussex, สหราชอาณาจักร, Prof. Robert F. Curl, Jr. และ Prof. Richard E. Smalley จากมหาวิทยาลัย Rice, Houston, สหรัฐอเมริกา

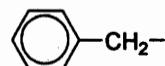
แอลกิลเบนซีนที่ใช้คาร์บอนยาวไม่เกิน 6 อะตอม เรียกเป็น alkylbenzene ถ้าทางเบนซีนเป็นหมู่แทนที่ของใช้คาร์บอน เรียกหมู่แทนที่ C_6H_5- นี้ว่า หมู่ phenyl เช่น



หมู่เฟนิล (phenyl group; Ph หรือ C_6H_5-) เป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนจากวงเบนซีนที่ขาดไฮดروเจนไป 1 อะตอม สำหรับหมู่อาริล (aryl group; Ar) เป็นคำทั่วไปที่ใช้เรียกกระบวนการแหนงแօโรเมติกทุกชนิดรวมทั้งหมู่เฟนิล

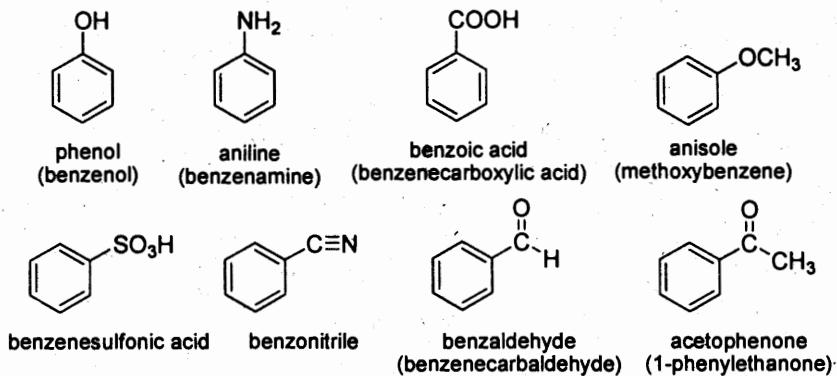


หมู่เบนซิล (benzyl group; Bn) เป็นชื่อสามัญของหมู่ phenylmethyl เป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนจาก methylbenzene หรือโกลูอินที่ขาดไฮดروเจนตรงหมู่ $-CH_3$ ไป 1 อะตอม เขียนเป็น $C_6H_5\text{CH}_2-$ หรือ



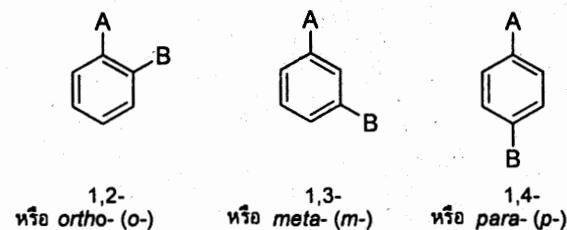
4.3.1.2 เรียกโดยชื่อสามัญหรือชื่อเฉพาะ เป็นชื่อที่ควรจำ เพราะใช้เรียกสารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หรือ 3 แห่งด้วย ได้แก่





4.3.2 อนุพันธ์เบนซินที่มีการแทนที่ 2 แห่ง

การแทนที่มี 3 แบบ การระบุตำแหน่งอาจใช้ตัวเลข ภาษากรีกหรืออักษรย่อ *ortho* (*o*), *meta* (*m*-) และ *para* (*p*-) น่าหน้า บอกความสัมพันธ์ของตำแหน่งการแทนที่ ดังนี้

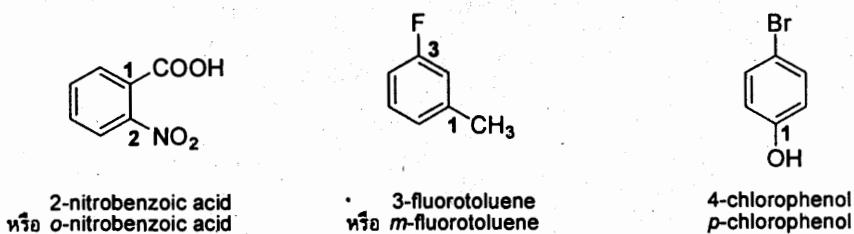


ortho (o-) หมู่แทนที่ทั้งสองอยู่ดีดกัน หรือตำแหน่ง 1,2- ในระบบตัวเลข

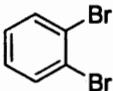
meta (m-) หมู่แทนที่ทั้งสองอยู่ตำแหน่ง 1,3-

para (*p*-) หมู่แทนที่ทั้งสองอยู่ต่างข้ามกัน หรือตำแหน่ง 1,4-

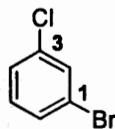
1. ถ้าหมู่แทนที่หมุนนึงหมุนได้แสดงชื่อเฉพาะ ให้เรียกเป็นอนุพันธ์ของชื่อเฉพาะนั้นๆ หมู่แทนที่หมุนนี้อยู่ตำแหน่งที่ 1



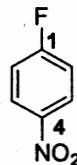
2. ถ้าไม่มีหมู่แทนที่ที่เป็นส่วนในชื่อเฉพาะ เรียกเป็นอนุพันธ์ของเบนซิน โดยมีการแทนที่ในตำแหน่งที่มีตัวเลขอยู่ และเขียนชื่อหมู่แทนที่เรียงตามลำดับอักษร



1,2-dibromobenzene
หรือ o-dibromobenzene

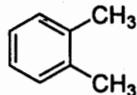


1-bromo-3-chlorobenzene
หรือ m-bromochlorobenzene

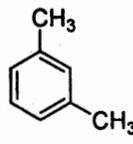


1-fluoro-4-nitrobenzene
หรือ p-fluoronitrobenzene

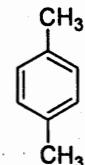
3. เรียกโดยชื่อสามัญ



1,2-xylene
หรือ o-xylene



1,3-xylene
หรือ m-xylene

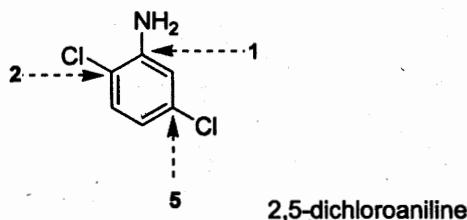


1,4-xylene
หรือ p-xylene

4.3.3 อนุพันธ์เบนซีนที่มีการแทนที่ 3 แห่งขึ้นไป

ถ้ามีการแทนที่ 3 แห่งหรือกว่านั้น ใช้ตัวเลขระบุตำแหน่งการแทนที่ (ไม่ใช้ o-, m- และ p- นำหน้า) โดยมีข้อกำหนดดังนี้

- ควรบอนที่มีการแทนที่เป็นตำแหน่งที่ 1 นับวนไปในทางเดียว กันให้ได้ชุดเลขตำแหน่งน้อยที่สุด
- ถ้ามีหมู่แทนที่ซึ่งมีชื่อเฉพาะ ให้เรียกเป็นอนุพันธ์ของชื่อเฉพาะนั้น และหมู่แทนที่หมุนต้องอยู่ตำแหน่งที่ 1 เช่น

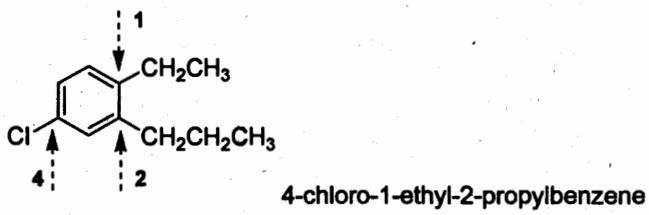


เรียกเป็นอนุพันธ์ของ aniline; หมู่ NH₂ อยู่ตำแหน่งที่ 1

นับวนไปทางด้านที่ให้ชุดเลขตำแหน่งที่น้อยที่สุด

สารนี้ คือ 2,5-dichloroaniline

- ถ้าไม่มีหมู่แทนที่ที่เป็นส่วนในชื่อเฉพาะ เรียกเป็นอนุพันธ์ของเบนซีน โดยเขียนชื่อหมู่แทนที่เรียงตามลำดับอักษร เช่น

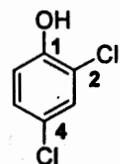


หาชุดเลขตำแหน่งการแทนที่มีเลขตำแหน่งน้อยที่สุด

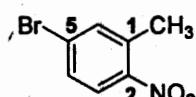
ตำแหน่งที่ 1 เป็นตำแหน่งที่มีการแทนที่ และนับวนไปทางด้านที่ให้ชุดเลข
ตำแหน่งที่น้อยที่สุด

สารนี้คือ 4-chloro-1-ethyl-2-propylbenzene

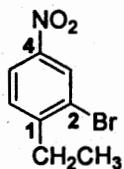
ตัวอย่างอื่น



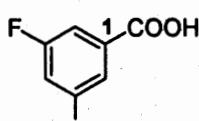
2,4-dichlorophenol



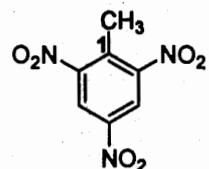
5-bromo-2-nitrotoluene



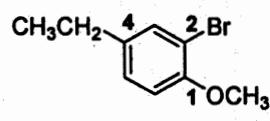
2-bromo-1-ethyl-4-nitrobenzene



3,5-difluorobenzoic acid



2,4,6-trinitrotoluene



4-ethyl-2-bromoanisole

4.4 สมบัติทางกายภาพ

แอลโรมेटิกไฮโดรคาร์บอนมีสมบัติทางกายภาพคล้ายแอลไฟติกไฮโดรคาร์บอนอื่น เป็นสารประกอบไม่มีข้าว ไม่ละลายน้ำ ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีข้าว มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ แต่มากกว่าพารา nonaromatic

จุดหลอมเหลว อนุพันธ์ที่มีการแทนที่ 2 แหง ไฮโซเมอร์ชนิดพาราจะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า เพราะจัดตัวในรูปผลึกได้ดีกว่า

จุดเดือด นอกจากจะขึ้นกับมวลโมเลกุลและขนาดโมเลกุลแล้ว ยังขึ้นกับค่าไอลโอลโมเมเน็ต สำหรับอนุพันธ์ที่มีการแทนที่ 2 แหง ไฮโซเมอร์ชนิด ออร์ท > เมตา > พารา

4.5 สมบัติทางเคมีของสารประกอบแօโรเมติก

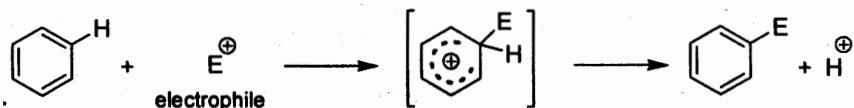
สมบัติทางเคมีของสารประกอบแօโรเมติกมีสองแบบคือ ปฏิกิริยาที่วงเบนซินในฐานหมุนฟังก์ชัน ซึ่งได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์และรีดักชัน แบบที่สองเป็นผลมาจากการเบนซินด้วยความไวปฏิกิริยา ณ บริเวณที่หมุนแอริลไปทางอยู่ เช่น ปฏิกิริยาที่ carbonyl ตำแหน่งเบนซิล (benzyl carbon) และที่พันธะคู่ของหมุนไวนิลที่ติดกับวงเบนซิน

4.6 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงแօโรเมติก

(Electrophilic Aromatic Substitution)

ให้อิเล็กโตรอนของเบนซินในออร์บิทัล ρ ที่เหลือมีส่วนร่วมกัน ทำให้วงเบนซินมีความหนาแน่นอิเล็กโตรอนสูง จึงทำปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไฟล์ได้ เป็นการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงเบนซินโดยไม่เสียสภาพแօโรเมติก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเบนซิน

เนื่องจากวงเบนซินเสถียร ปฏิกิริยาโดยทั่วไปจึงใช้ความร้อนและมีด้วยเร่งเพื่อให้ได้อิเล็กโตรไฟล์ที่แรง (E^+) ใน การเข้าทำปฏิกิริยา

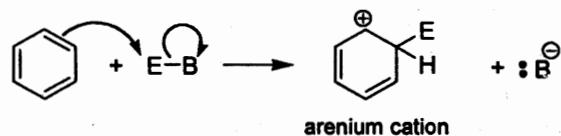


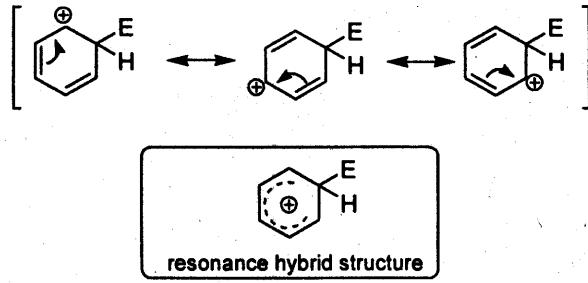
อิเล็กโตรไฟล์เข้าแทนที่ H ในวงเบนซิน ผลปฏิกิริยาที่ได้ยังมีสภาพแօโรเมติกเช่นเดิม ต่างจากปฏิกิริยาการเพิ่มด้วยอิเล็กโตรไฟล์เข้าที่พันธะคู่ของแอลกิล ซึ่งพันธะจะเปลี่ยนเป็นพันธะชิกมา

กลไกปฏิกิริยาทั่วไป ทุกปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาที่คล้ายกันดังนี้

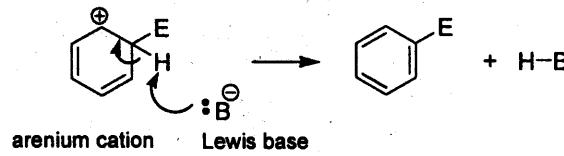
ขั้นที่ 1 อิเล็กโตรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่วงเบนซิน

วงเสียสภาพแօโรเมติก ให้แօริเนียมแคตไอออน (arenium cation) หรือเบนซินโอเนียม แคตไอออน (benzenonium cation) เกิดโครงสร้างเรโซแนนซ์ เรียกว่า ซิกมาคอมเพล็กซ์ (sigma complex) มีการกระจายประจุบวกไปยังตำแหน่งออร์โทและพาราของตำแหน่งที่อิเล็กโตรไฟล์ เกาะ

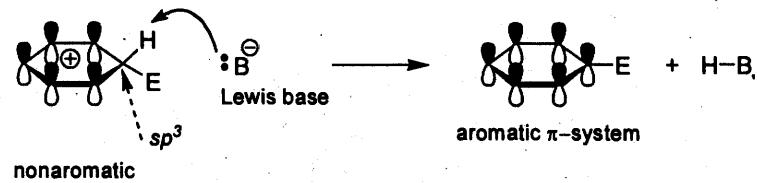




ขั้นที่ 2 เบส (B⁻) ดึงไปรดอนจากการบอนในแอร์เนียมแอดต์ไอก่อน วงเบนซีนกลับสู่สภาพแອโรเมติกตามเดิม



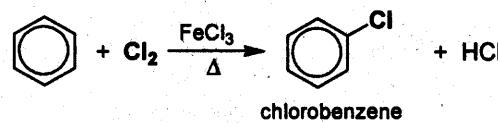
หมายเหตุ: เบสลิวอิสตึงโปรดอนจากการบอนชนิด sp^3 ที่มีอิเล็กโตรไฟล์ ซึ่งให้คุณอิเล็กตรอน กับระบบไพลอเล็กตอรอนของวง และได้สภาพแອโรเมติกกลับคืน

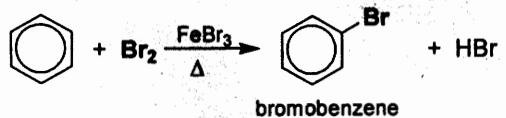


ปฏิกิริยาการแทนด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงเบนซีน มีดังนี้

4.6.1 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยไฮโลเจน (Halogenation)

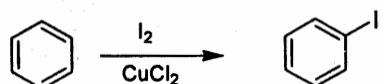
- ไฮโลเจนได้แก่ Cl₂ และ Br₂
- ปฏิกิริยาใช้ความร้อน
- มีการดลิวอิสเป็นตัวเร่ง เช่น Fe, FeBr₃, FeCl₃, AlCl₃ ช่วยเพิ่มความแรงของอิเล็กโตรไฟล์ทำให้ไฮโลเจนทำปฏิกิริยาได้
- Cl⁺ หรือ Br⁺ เป็นอิเล็กโตรไฟล์
- ได้ chlorobenzene หรือ bromobenzene



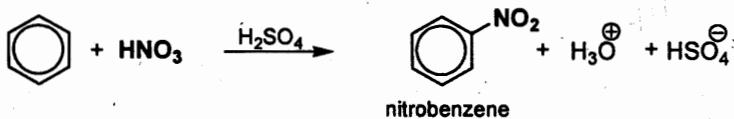


สำหรับการแทนที่ด้วยฟลูออรีน (fluorination) และไอโอดีน (iodination)

- F_2 วงศ์ไวต่อปฏิกิริยามาก ควบคุมปฏิกิริยายาก เตรียมได้โดยอ้อม จากเกลือไดอะโซเนียม (diazonium salt)
- I_2 เนื้อยื่นต่อปฏิกิริยา การแทนที่โดยตรงทำได้เมื่อมีสารออกซิไดส์ เช่น AgClO_4 หรือ CuCl_2 กลไกปฏิกิริยาเกิดผ่านอิเล็กโทรไฟล์ I^+ หรือเตรียมโดยอ้อมได้จากเกลือไดอะโซเนียม เช่นกัน

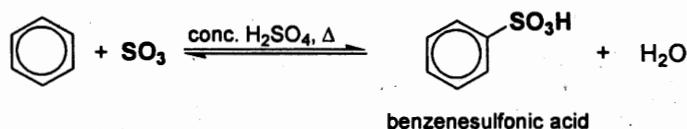


4.6.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมูไนโตร (Nitration)



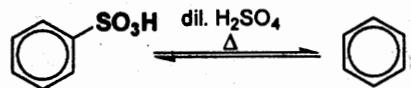
- ใช้ conc. HNO_3
- มี H_2SO_4 เพื่อช่วยให้เกิดอิเล็กโทรไฟล์
- NO_2^+ หรือ ไนโตรเนียมไอกออน (nitronium ion) เป็นอิเล็กโทรไฟล์
- ได้ nitrobenzene

4.6.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่กรดชัลฟอนิก (Sulfonation)

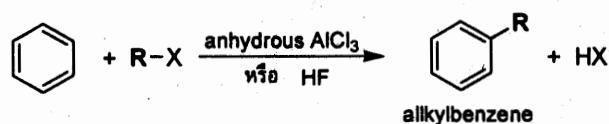


- ใช้ oleum หรือ fuming sulfuric acid ซึ่งเป็นสารผสมของ SO_3 ใน conc. H_2SO_4 อาจใช้ conc. H_2SO_4 อย่างเดียวได้ แต่ปฏิกิริยาเกิดช้ากว่า
- SO_3 เป็นอิเล็กโทรไฟล์
- ได้ benzenesulfonic acid

ปฏิกิริยานี้ต่างจากปฏิกิริยาอื่นๆ เพราะปฏิกิริยาทวนกลับได้ถ้ามีน้ำอยู่ด้วย ในการทวนกลับ หมู่กรดชัลฟอนิก (SO_3H) ถูกกำจัดออกไป



4.6.4 ปฏิกิริยา Friedel-Crafts³ Alkylation

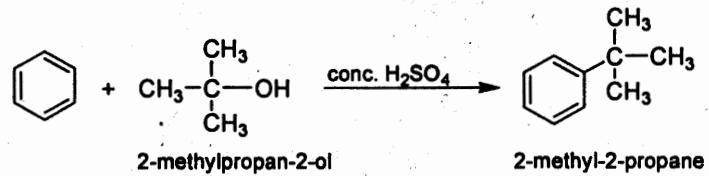


- เป็นการแทนที่ด้วยหมู่แอลกิล; R = หมู่แอลกิล
 - มีกรดลิวอิส AlX_3 หรือ HF หรือ BF_3 เป็นตัวเร่ง
 - ถ้าใช้แอลกิลไฮด์ชนิด 2° และ 3° อิเล็กโตรไฟล์คือ การไปแัดไอออกอน
 - สำหรับ $\text{CH}_3\text{-X}$ หรือ 1° แอลกิลไฮด์ อิเล็กโตรไฟล์เป็นสารเชิงซ้อนของแอลกิลไฮด์กับกรดลิวอิส
 - ได้ alkylbenzene

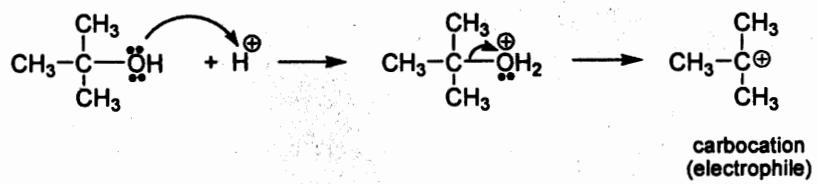
4.6.5 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่แอลกิลแบบอื่น

สารอื่นที่ให้การใบแแคตไออกอน เช่น แอลกอฮอล์และแอลคีน ทำปฏิกิริยากับเบนซินโดยโดยมีกรดที่ให้ proton (เช่น H_2SO_4 , H_3PO_4 หรือ HF/BF_3) เป็นตัวเร่ง

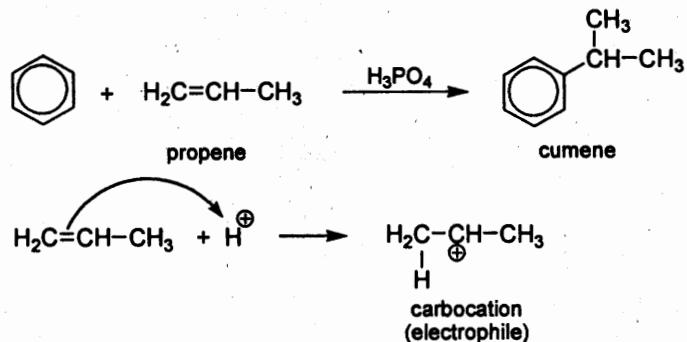
(1) การแทนที่ด้วยหมู่แอลกิลโดยใช้เอลกอซอร์



³ เป็นชุดปฏิกริยาที่ค้นพบในปีคศ. 1877 โดยศาสตราจารย์ทางเคมีและวิทยาแร่ ชา万分ร์เชส Charles Friedel (คศ.1832-1899) และศาสตราจารย์เคมีอินทรีย์อมริกัน James Crafts (คศ.1839-1917) เป็นการแทนที่ด้วยอะลีกโตรไฟล์ทั่วแนวซึ่น ใช้ AlCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกริยานี้ 2 แบบ คือ การแทนที่ด้วยหมู่แอลกิลและด้วยหมู่ऐซิล

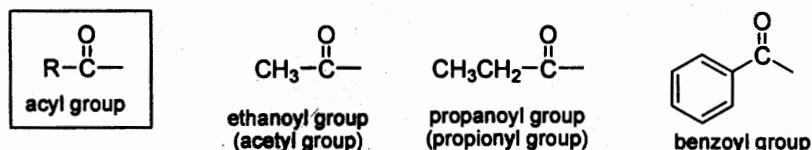


(2) การแทนที่ด้วยหมู่แอลกิลโดยใช้แอลกีน

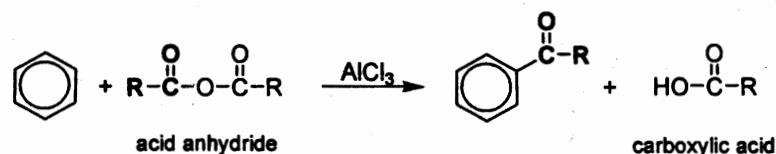
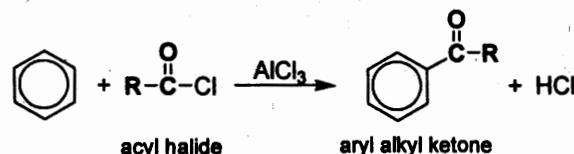


4.6.6 ปฏิกิริยา Friedel-Crafts Acylation

- เป็นการแทนที่ด้วยหมู่เอซิล (acylation)

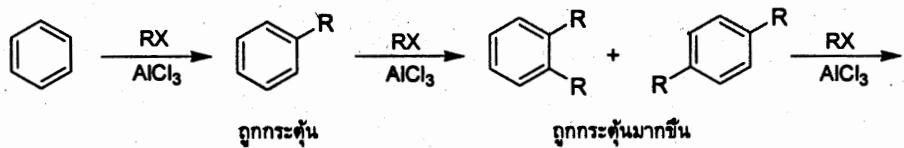


- รีเอเจนต์ที่ให้หมู่เอซิลได้แก่ acyl halide และ acid anhydride
- มีกรดคลิวอิส เช่น AlCl_3 เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา
- อิเล็กโตรไฟล์คือ acylium ion
- ผลปฏิกิริยาคือ aryl ketone

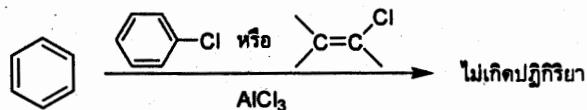


ข้อจำกัดของปฏิกิริยาการแทนที่แบบ Friedel-Crafts

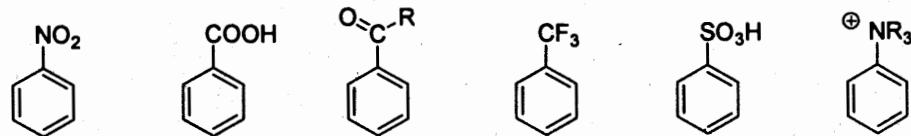
- ในปฏิกริยา Friedel-Crafts alkylation แอลกิลเบนซินที่เกิดขึ้น ว่องไวมากกว่าเบนซิน
เนื่องจากแอลกิลเป็นหมู่ให้อเล็กตรอน ทำให้การแทนที่ด้วยหมู่แอลกิลเกิดต่อได้อีก



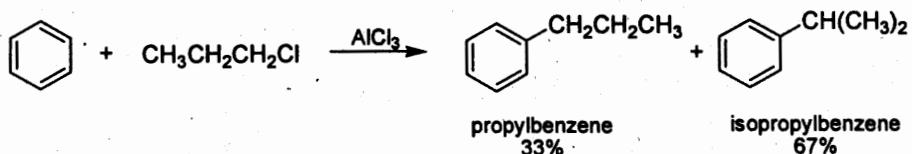
2. ไวนิลไฮดีด (vinyl halide) และแอโรลไฮดีดไม่ทำปฏิกิริยา Friedel-Crafts alkylation



3. ถ้ามีหมู่แทนที่ชนิดเดียวเล็กต่อน้ำที่แรงกว่าและอยู่ในวง ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ Friedel-Crafts ไม่เกิด หมู่แทนที่เหล่านี้ได้แก่



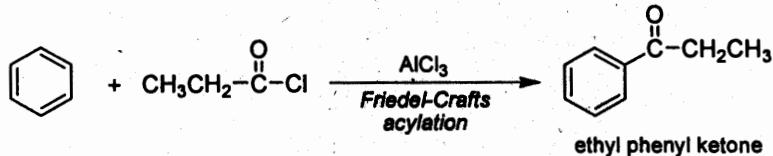
4. อิเล็กทรอฟล์ทเป็นการไปแคดท์ไอกอนอาจเกิดการจัดตัวใหม่ได้ เช่น

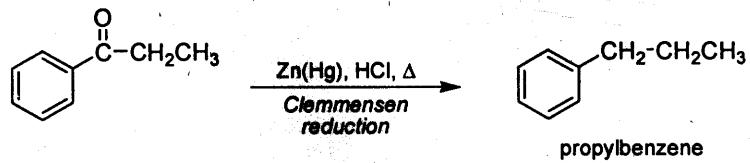


การประยุกต์ใช้ปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation

เป็นการนำปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่เอชิล มาประยุกต์เพื่อใช้เตรียมแอลกิลเบนซิน
เนื่องจากหมู่เอชิลไม่จัดตัวใหม่ และไม่เกิดการแทนที่หลาຍแห่งในวง เมื่อใช้ปฏิกริยาเรดักชันแบบ
Clemmensen หรือ Wolff-Kishner จะเปลี่ยนให้แอลกิลเบนซิน

ตัวอย่าง การเตรียม propylbenzene



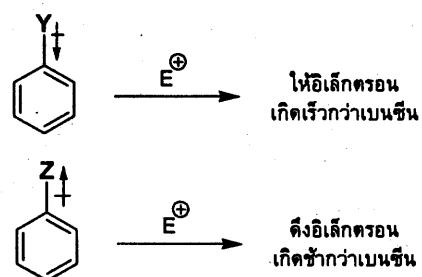


4.7 ปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ในอนุพันธ์ของเบนซิน

เมื่อมีหมู่แทนที่อยู่ในวงศ์เบนซิน หมู่อะตอมเหล่านี้จะมีผลต่อการเข้าแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ทั้งในด้านอัตราปฏิกิริยา และการกำหนดตำแหน่งที่เข้าทำปฏิกิริยา

4.7.1 ผลของหมุนแกนที่มีต่ออัตราปฏิกริยา

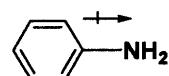
หมู่แทนที่บางชนิดทำให้การแทนที่ครั้งใหม่ในวงบエンซีนเกิดเร็วกว่าเดิมหรือช้าลงได้ หมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอน (activating group) ทำให้บエンซีนมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น และปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่า ส่วนหมู่ดึงอิเล็กตรอน (deactivating group) ทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนลดลง ปฏิกิริยาจึงเกิดช้ากว่าบエンซีน



การให้อิเล็กตรอนและดึงอิเล็กตรอนของหมู่แกนที่มี 2 วิธี ดังนี้

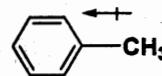
- 1) **Inductive effect:** เกิดจากส่วนไฟฟ้าลบ (electronegativity) ของอะตอมในหมู่แทนที่ และส่วนขั้วของหมู่อะตอม

 - การดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing) อะตอมที่มีส่วนไฟฟ้าลบสูงกว่า คาร์บอน จะดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอน โดยการตึงผ่านพันธะเชิงม้า เช่น



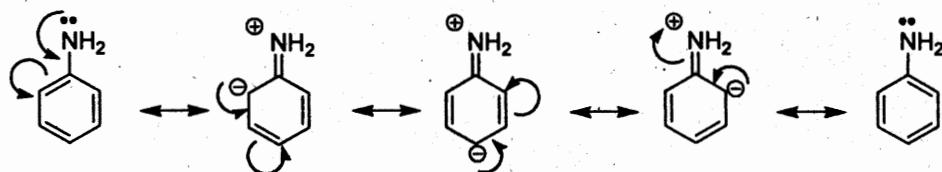
N มีสภาพไฟฟ้าลบมากกว่า C อิเล็กตรอนเจ้มากทาง N

- การให้อิเล็กตรอน (electron donating) หมู่อะตอมบางชนิด เช่น หมู่แอลกิล ให้อิเล็กตรอนในแบบไฮเพอร์คอนจูกชัน (hyperconjugation) เป็นการเคลื่อนอิเล็กตรอนในพันธะซึ่งกماเข้าไปในออร์บิทัล ρ ของ carbonyl ที่อยู่ติดกัน เช่น

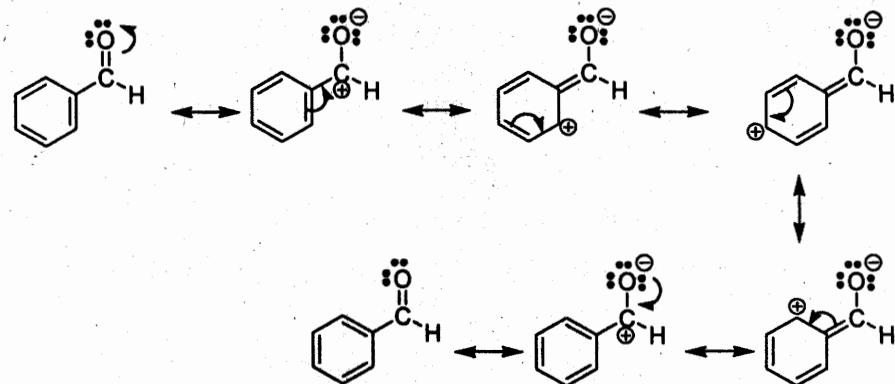


- 2) Resonance effect: พบในหมู่แทนที่ที่มีพันธะไฟหรือมีอะตอมที่มีคุณสมบัติเดียวกับพันธะกับเบนเซนโดยตรง การให้หรือการดึงอิเล็กตรอนเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไฟอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้สร้างพันธะ

- การให้อิเล็กตรอน เกิดจากอะตอมที่มีคุณสมบัติเดียวกับพันธะโดยตรง กับวงเบนเซน เช่น N, O และไฮโลเจน การเคลื่อนอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่ทำให้ได้โครงสร้างเรโซแนนซ์ที่มีประจุลบที่ cardinal ของวงเบนเซน



- การดึงอิเล็กตรอน เกิดจากหมู่พังก์ชันที่มีพหุพันธะอยู่ในระบบคอนจูกัดกับวงเบนเซน เช่น $C_6H_5-Y=Z$ โดย Z มีส่วนไฟฟ้าลบสูงกว่า Y การเคลื่อนอิเล็กตรอนทำให้โครงสร้างเรโซแนนซ์มีประจุบวกที่ cardinal ของวงเบนเซน



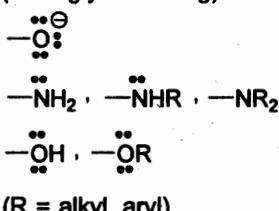
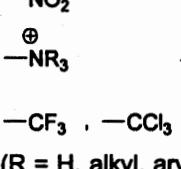
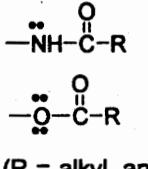
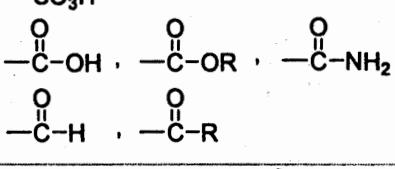
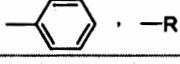
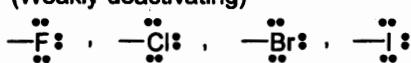
4.7.2 ผลของหมู่แทนที่ในการกำหนดตำแหน่งเข้าทำปฏิกิริยา (Orientation)

4.7.2.1 *Activating group* และ *o,p-directors* หมู่แทนที่ชนิดให้อิเล็กตรอน ทำให้ปฎิกิริยาเกิดเร็วกว่าเบนซิน และกำหนดตำแหน่งการแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ใหม่ ให้เข้าไปที่ตำแหน่ง ออร์โกร และ/หรือ พารา ของหมู่ให้อิเล็กตรอน

4.7.2.2 *Halogens: Deactivating o,p-directors* เป็นหมู่แทนที่ซึ่งทำให้ปฎิกิริยาเกิดช้ากว่าเบนซิน และกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ใหม่เข้าที่ตำแหน่ง ออร์โกร และ/หรือ พารา ของไฮโลเจน

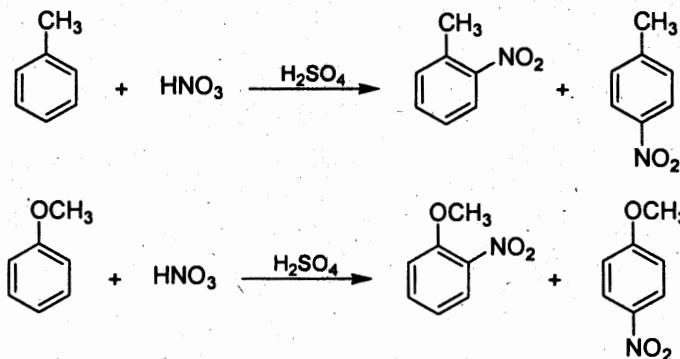
4.7.2.3 *Deactivating group* และ *m-directors* หมู่แทนที่ชนิดดึงอิเล็กตรอน ทำให้ปฎิกิริยาเกิดช้ากว่าเบนซิน และกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ใหม่เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง เมتا ของหมู่แทนที่ชนิดดึงอิเล็กตรอนนั้นๆ

ตารางที่ 4.3 ผลของหมู่แทนที่ที่มีต่อปฎิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในวงเบนซิน

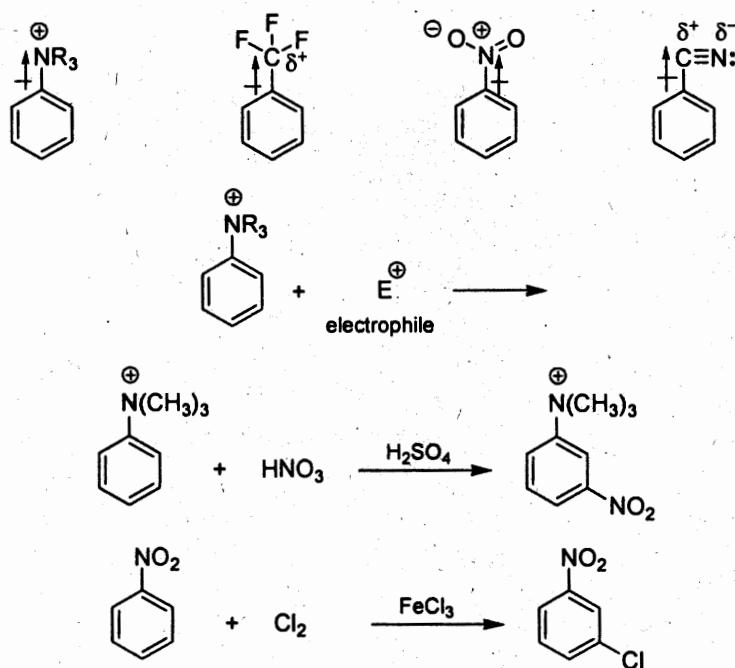
Ortho-Para Directors	Meta Directors
ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยา <u>เพิ่มขึ้นมาก</u> (Strongly activating)  (R = alkyl, aryl)	ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยาน้อยลงมาก (Strongly deactivating)  (R = H, alkyl, aryl)
ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยา <u>เพิ่มขึ้นปานกลาง</u> (Moderately activating)  (R = alkyl, aryl)	ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยาน้อยลงปานกลาง (Moderately deactivating)  (R = alkyl, aryl)
ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยา <u>เพิ่มขึ้นเล็กน้อย</u> (Weakly activating) 	
ทำให้ว่องไวต่อปฎิกิริยาน้อยลงเล็กน้อย (Weakly deactivating) 	

ด้วยย่าง

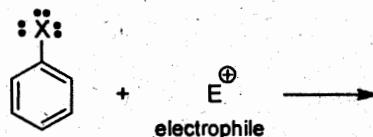
(1) หมู่ให้อิเล็กตรอน และเป็น *ortho-para* director:

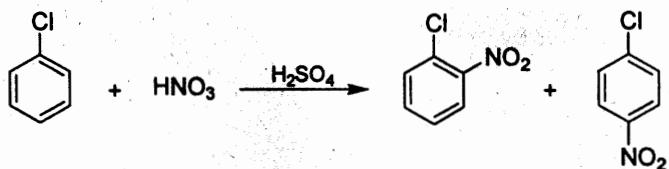


(2) หมู่ดึงอิเล็กตรอน และเป็น *meta* director:



(3) หมู่ดึงอิเล็กตรอน แต่เป็น *ortho-para* director: ไดแก่ และโอลเจน

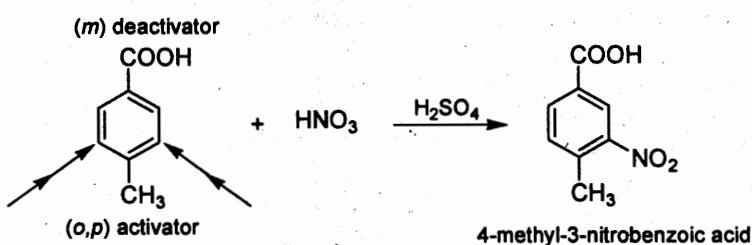




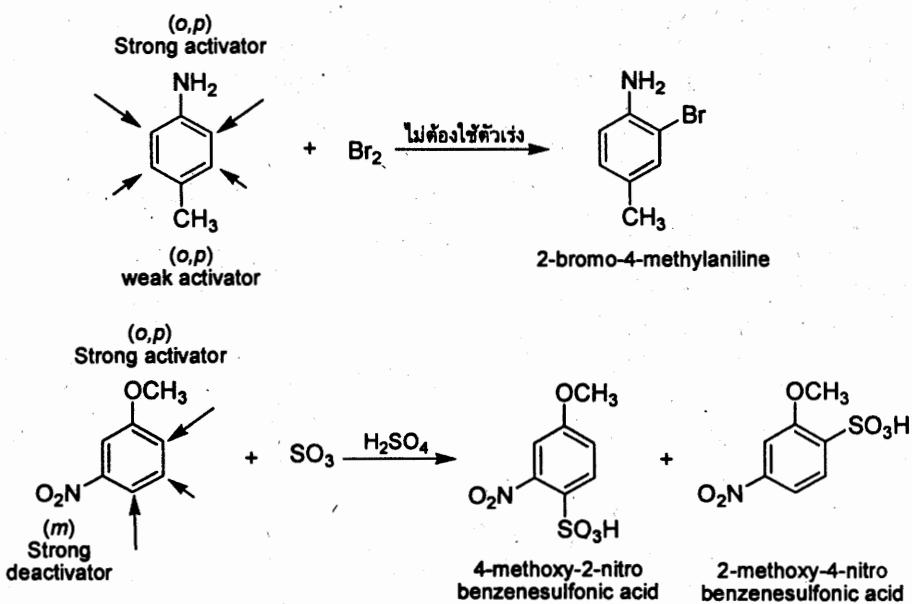
4.7.3 การแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ในวงเบนซินที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ขึ้นไป

วงเบนซินที่มีหมู่แทนที่ตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไป หมู่แทนที่ทั้งหมดจะมีผลกับการแทนที่ของหมู่ที่เข้ามาใหม่ ดังนี้

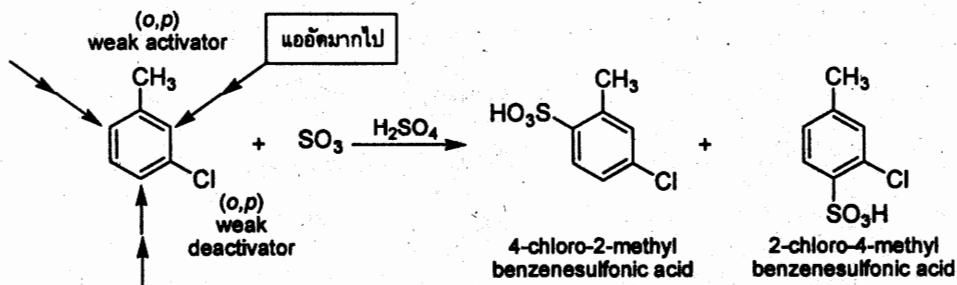
- ถ้าการกำหนดตำแหน่งเข้าแทนที่ของทั้งสองหมู่ต่างเสริมชึ้นกันและกัน จะได้ผลิตผลที่ตำแหน่งนั้นๆ เช่น



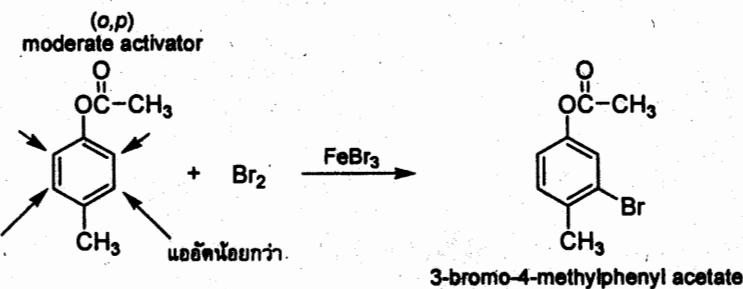
- ถ้าการกำหนดตำแหน่งไม่เสริมกัน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนมากที่สุดกำหนดตำแหน่งการเข้าแทนที่ และอาจจะได้สารผสม



3. ถ้าหมู่แทนที่หงส์สองอยู่ในตำแหน่งเมต้าซึ่งกันและกัน ความแอัดทำให้ตำแหน่งที่อยู่ระหว่างหมู่หงส์สองมักจะไม่เกิดปฏิกิริยา



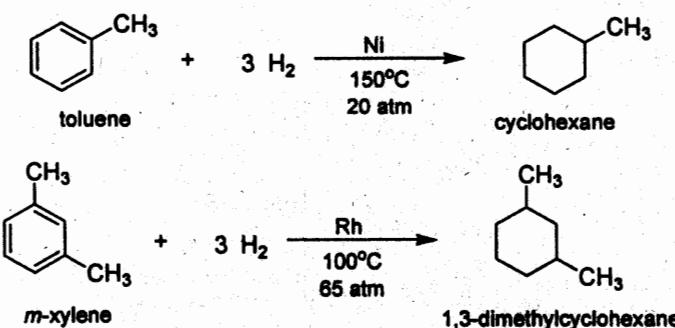
4. ถ้าบริเวณที่เข้าทำปฏิกิริยามีความแอัดไม่เท่ากัน ซึ่งอาจมาจากการของหมู่แทนที่และ/or อิเล็กโตรไฟล์ ปฏิกิริยาจะเกิดตำแหน่งที่มีความแอัดน้อยกว่า



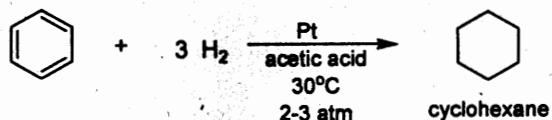
4.8 ปฏิกิริยาปรั๊กชันที่วงศ์เบนซิน

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Catalytic Hydrogenation)

พันธะไขของหมู่แอลิฟิลไว้ต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าและคืนหรือได้อินทั่วไป แต่เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนโดยมีโลหะดัวเร่งได้ถ้าใช้สภาวะที่แรงกว่า เช่น ความดันสูงมาก หรือโลหะดัวเร่งที่ร้อนไวมาก เช่น Rh และ Pt ปฏิกิริยาไม่สามารถหยุดได้ จะดำเนินไปจนได้ไซโคลเอกเซน

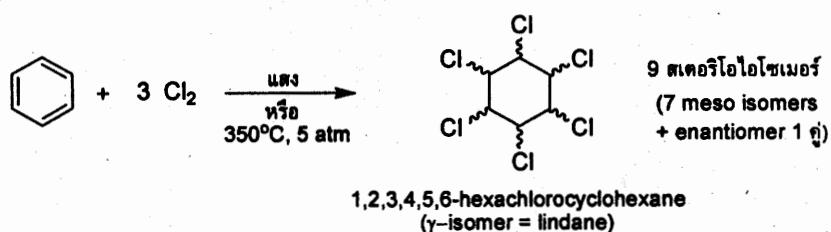


สำหรับการเติมไฮโดรเจนในเบนซิน ถ้าใช้ด้วยที่ไว้ต่อบัญชีริยามาก และความดันสูง
พอประมาณ ปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง ใช้ไฮโดรเจนและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

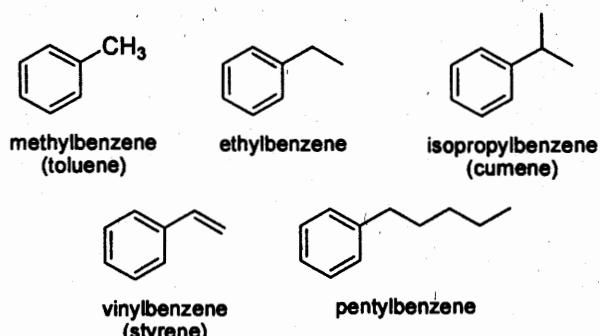


4.9 ปฏิกิริยาการเติมคลอร์เวน

การเพิ่มด้วยไฮโลเจนเกิดที่วงเบนซินได้ถ้าใช้ความร้อนสูง ภายใต้ความดันสูง หรือมีแสง
หรือสารเริ่มอนุมูลอิสระ การเพิ่มไฮโลเจนไม่เลกุลาร์เกิดยาก แต่ปฏิกิริยาต่อมาก็ขึ้นเรื่อย ให้ hexahalocyclohexane



4.10 ปฏิกิริยาที่ใช้ข้างวงเบนซิน (Reactions of the Side-chains)

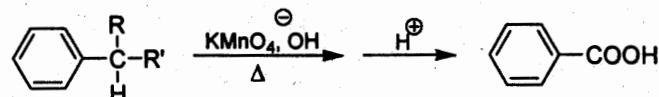
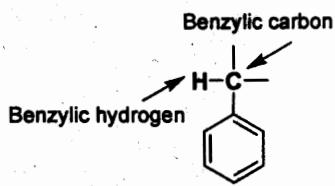


ใช้ข้าง หรือ side chain หมายถึงไฮโดรคาร์บอนชนิดแอลฟิติกซึ่งเกาะที่วงเบนซิน ซึ่ง
เกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างเฉพาะดังนี้

4.10.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ข้าง (Side-Chain Oxidation)

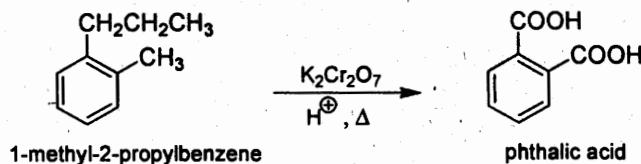
ปกติวงเบนซินและแอลเคนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก แต่หมู่แอลกิลที่วงเบนซินถูก
ออกซิได้ได้โดยสารละลาย KMnO_4 ในด่างร้อน หรือ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ เป็นด้าวออกซิได้ส์
ปฏิกิริยาเกิดได้โดยมีข้อกำหนดดังนี้

- ต้องมีอะตอมไฮโดรเจนที่การบอนด์แน่นเบนซิล (benzylic hydrogen)

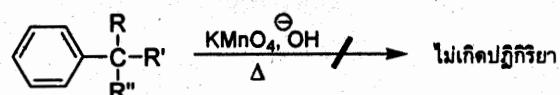


R, R' = alkyl, aryl, H

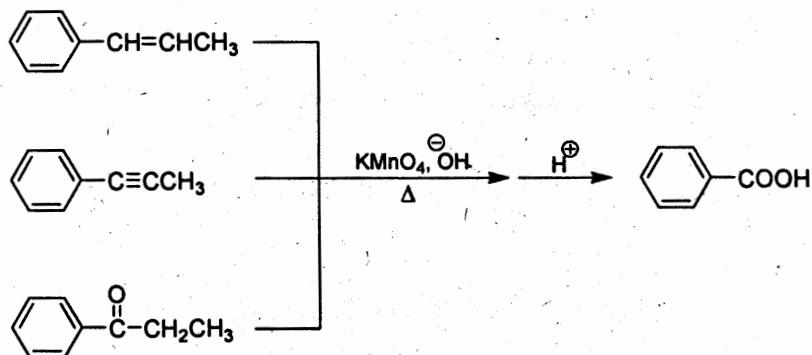
- ไม่จำกัดจำนวนของ carbonyl ที่ใช้ข้าง เมื่อถูกออกซิได้สจะได้หมู่ -COOH
- ไม่จำกัดจำนวนใช้ข้างในวงเด่นชัด ทุกหมู่ที่มี benzylic-H ถูกออกซิได้สให้ -COOH



- 3° alkyl group ไม่ถูกออกซิได้ส

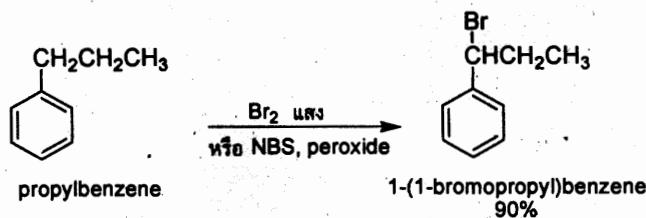


ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ข้างไม่ได้เกิดเฉพาะหมู่แอลกิลเท่านั้น หมู่ alkenyl, alkynyl และหมู่เอซิลถูกออกซิได้โดยสารละลาย KMnO_4 ในด่างร้อนในแบบเดียวกันด้วย

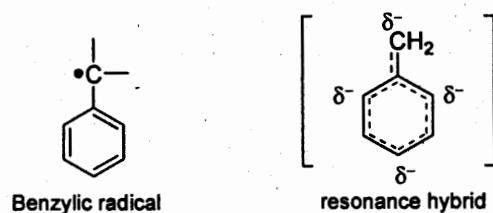


4.10.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยไฮโลเจนที่หมู่แอลกิล (Side-Chain Halogenation)

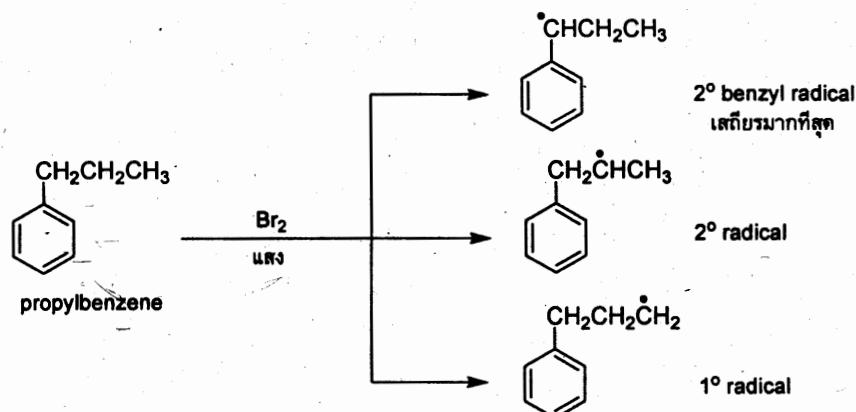
- ใช้สภาวะเดียวกับปฏิกิริยาของแอลเคน (X_2 / แสง หรือ ความร้อน)
- กลไกปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลิสระเช่นเดียวกับแอลเคน



- benzylic-H ไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด จะถูกแทนที่มากกว่าตำแหน่งอื่น ปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลอิสระเบนซิล (benzylic free radical) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดียวที่ cardinal ที่ติดกับวงเบนซีน มีเสถียรภาพสูงเนื่องจากการเรโซนэнซ์ มีการเคลื่อนอิเล็กตรอนเดียวไปยังตำแหน่งด่างๆ ในวงเบนซีนด้วย

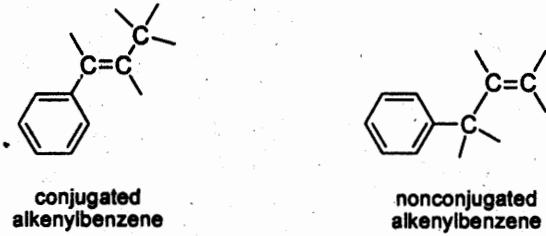


ปฏิกิริยาของ propylbenzene เกิดผ่านอนุมูลอิสระชนิดเบนซิลทุกดิยูมิ ซึ่งเสถียรมากกว่าอนุมูลอิสระชนิดทุกดิยูมิและปฐมภูมิปากดิ



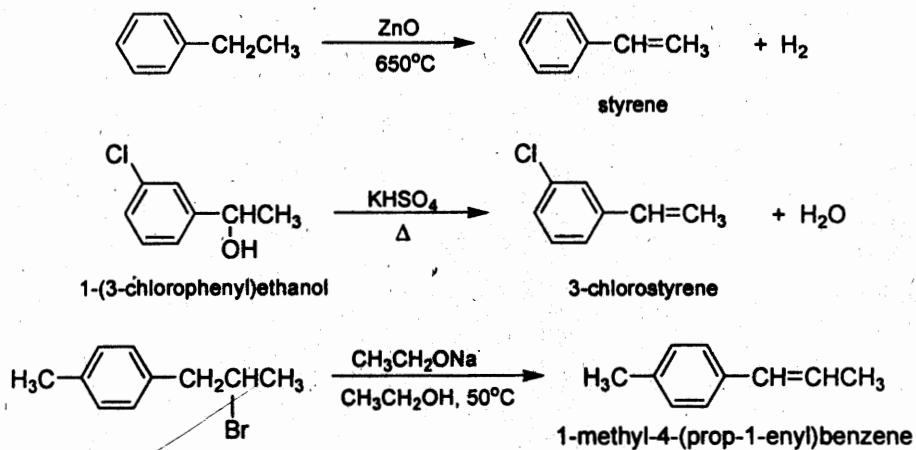
4.11 แอลคินิลเบนซีน (Alkenyl Benzene)

แอลคินิลเบนซีน หมายถึงอนุพันธ์ของเบนซีนที่ใช้ข้างเป็นแอลไฟติกไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่อยู่ในโซ่ โดยเฉพาะที่มีพันธะคู่ที่อยู่ในระบบคอนจูเกตกับพันธะไฟของวงเบนซีน ซึ่งมีเสถียรภาพสูงกว่าพวกที่ไม่คอนจูเกต เนื่องจากมีการเคลื่อนอิเล็กตรอนในระบบคอนจูเกตทำให้พลังงานลดลง



4.11.1 การเตรียมแอลกีนิลเบนเซน์

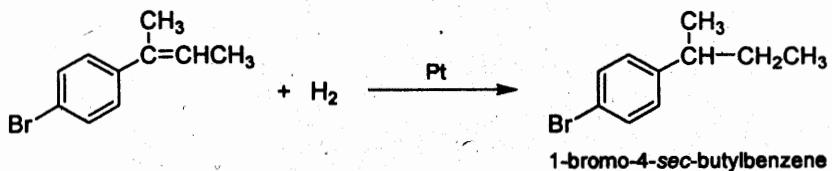
แอลกีนิลเบนเซน์ เตรียมโดยวิธีเดียวกับการเตรียมแอลกีน เช่น ปฏิกิริยาการขัดไออกเรเจนจากแอลกิลเบนเซน์ (ใช้เตรียม styrene ในอุตสาหกรรม) การขัดไออกเรนไฮไลด์ และการขัดน้ำ



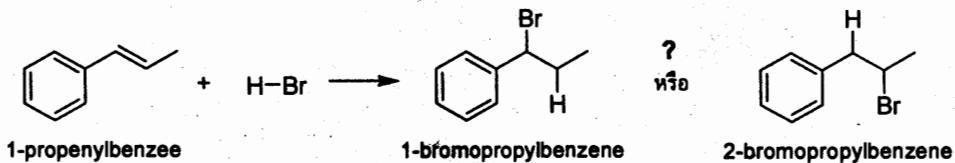
4.11.2 ปฏิกิริยาของแอลกีนิลเบนเซน์

ปฏิกิริยาที่พันธะคู่ข้างวงคล้ายปฏิกิริยาของแอลกีน ดังนี้

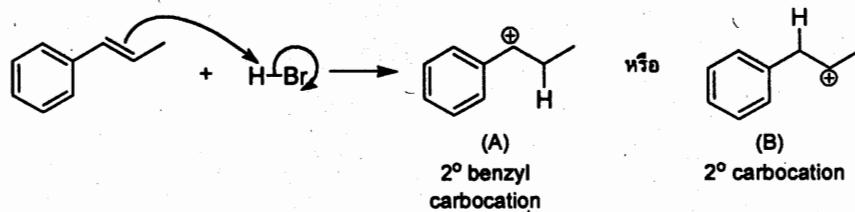
4.11.2.1 ปฏิกิริยาการเติมไออกเรนโดยมีไออกเรนเป็นตัวเร่ง เป็นปฏิกิริยาที่เลือกทำที่พันธะคู่แบบแอลกีน เนื่องจากเกิดง่ายกว่า เกิดได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันต่ำ



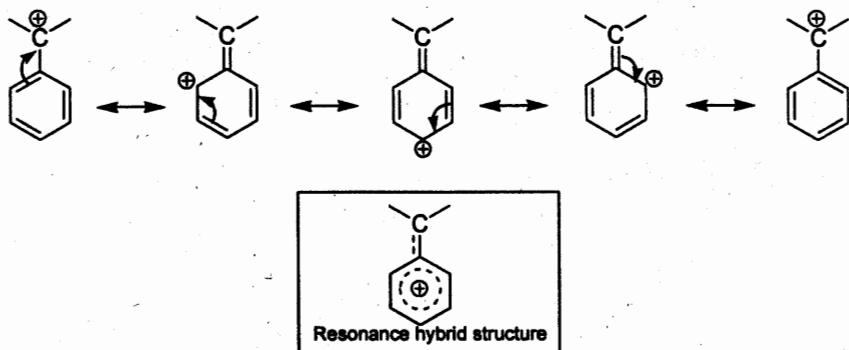
4.11.2.2 ปฏิกิริยาการเติมแบบไออกอนิก เกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตการไบแคตไอกอน เช่น ปฏิกิริยาของ 1-propenylbenzene



ปฏิกิริยานี้อาจเกิดการใบแอดไฮดรออน 2 แบบ คือ A และ B



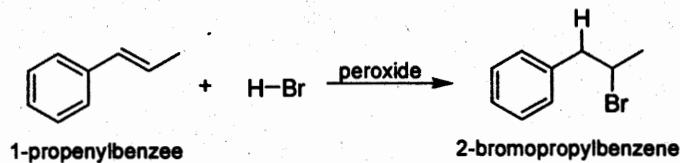
อนเดอร์มีเดียดแบบ A เป็น เบนซิลิก carbocation มีประจุบวกที่ carbonyl ซึ่งติดกับวงเบนเซน มีสตีรภาพสูงกว่าเนื่องจากการใช้แทนซ์ไฟฟิลีกอรอนในวงเบนเซนสามารถเคลื่อนเข้ามาอยู่ออร์บิทัล ρ ที่ว่างของ carbonyl ที่มีประจุบวก เกิดโครงสร้างเรโซนแนนซ์ และมีการกระจายประจุบวกได้



สตีรภาพสัมพัทธ์ของการใบแอดไฮดรออนชนิดต่างๆ เช่น 1° , 2° และ 3° การใบแอดไฮดรออน แอลลิลิก carbocation และเบนซิลิก carbocation อาจจัดเรียงได้ดังนี้

triphenylmethyl > diphenylmethyl > 3° benzyl > 2° benzyl \approx 3° allyl > 3° \approx benzyl \approx 2° allyl > 2° \approx allyl > 1° > vinyl > methyl

4.11.2.3 ปฏิกิริยาการเดินบนอนุมูลอิสระ เช่น ปฏิกิริยาการเดิน HBr โดยมีเพอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่ง เกิดผ่านอนุมูลอิสระเช่นเดียวกับแอลกีน ในปฏิกิริยานี้เกิดผ่านอนุมูลอิสระเบนซิล



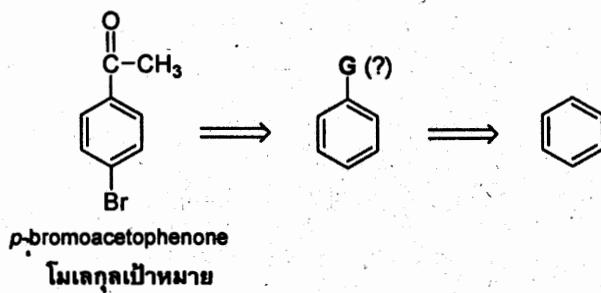
4.12 การเตรียมอนพันธ์ของเบนซีน

วิธีเตรียมสารประกอบของเบนซีนจากสารที่กำหนดให้ โดยการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ ต้องอาศัยความรู้พื้นฐานในบทเรียนโดยเริ่มจากโมเลกุลเป้าหมาย ให้มองย้อนกลับทีละขั้นมาโมเลกุลที่มาก่อนหน้านั้นถึงสารเริ่มต้น ดังคำถานและตอบคำถานในการใช้ปฏิกิริยาได ก่อนหรือหลัง ควรได้สารใดและเพาะเหตุใด เช่น

โมเลกุลเป้าหมาย \Rightarrow สารที่มาก่อน \Rightarrow สารที่มาก่อน \Rightarrow สารเริ่มต้น

- สำดับก่อนหลังของปฏิกิริยาที่นำมาใช้ ชนิดของหมู่แทนที่ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน หรือหมู่ดึงอิเล็กตรอน) การกำหนดตำแหน่งของหมู่แทนที่ในวงเบนซีน (directing effect)
- ชนิดและสภาวะของปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในการนำหมู่แทนที่นั้นๆ เข้าไปในวง และการนำมาใช้

ตัวอย่าง เตรียม *p*-bromoacetophenone จากเบนซีน

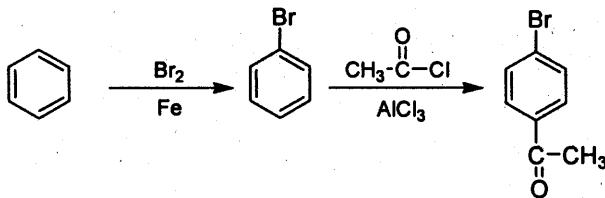


1. หมู่แทนที่ G ควรเป็น Br หรือคิโทน (COCH_3)?

- Br และ COCH_3 เป็นหมู่แทนที่ชนิดได การกำหนดตำแหน่งเป็นแบบใด?
- ถ้าเป็น Br เมื่อนำเข้าไปทำปฏิกิริยา หมู่ COCH_3 จะเข้าที่ตำแหน่งที่กำหนด และได *p*-bromoacetophenone หรือไม่?
- ดังคำถานในทำนองเดียวกัน-เมื่อหมู่แทนที่เป็นคิโทน

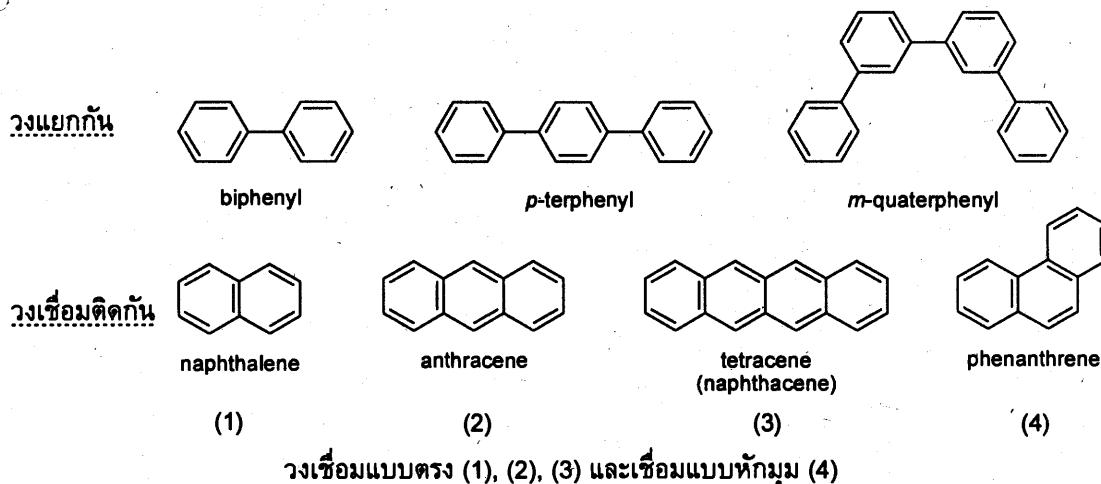
2. นำปฏิกิริยามาใช้เตรียมสารที่กำหนด

หมายเหตุ: หมู่คิโภนเป็นหมู่ที่กำหนดให้อเล็กโทรไฟล์เข้าที่เมتا (*m*-director) ถ้า G เป็น COCH_3 เมื่อแทนที่ด้วย Br จะได้ผลิตผลเป็น *m*-bromoacetophenone แต่ถ้า G เป็น Br ซึ่งเป็น *o,p*-director จะได้สารตามที่ต้องการ ดังนั้นสารที่มาก่อนจึงเป็น bromobenzene



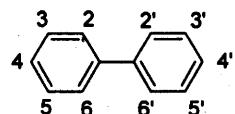
4.13 สารประกอบพอลิไซคลิกแอกโรแมติกไฮโดรคาร์บอน

สารประกอบพอลิโนวิเคลียร์ที่มีวงเบนซีน (Polynuclear benzenoid hydrocarbons) หรือสารประกอบพอลิโนวิเคลียร์แอกโรแมติก (Polynuclear aromatic compounds) เป็นสารที่มีวงเบนซีน ดังแต่สองข้างไป ในที่นี้แบ่งเป็นพากที่วงเบนซีโนยูและกูกัน และมีวงเบนซีนเชื่อมติดกัน เช่น



รูปที่ 4.1 สารประกอบพอลิโนวิเคลียร์ที่มีวงเบนซีน แบบที่วงเบนซีโนยูและกูกันและวงเบนซีนเชื่อมกัน

4.13.1 สารประกอบไบเฟนิล

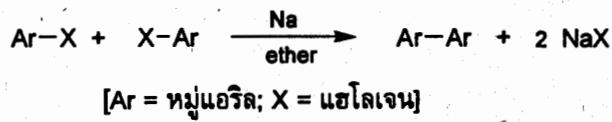


ไบเฟนิล (Biphenyl) หรือ phenylbenzene เป็นแอกโรแมติกไฮโดรคาร์บอน พับในธรรมชาติ เช่น ในน้ำมันดิน น้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติ ใช้ป้องกันเชื้อร้ายในการรักษาผลไม้จำพวกส้ม

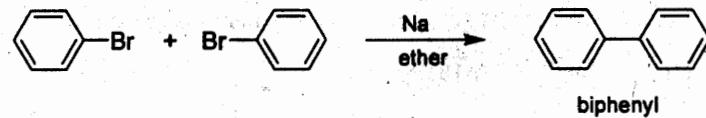
หรือมีนาวในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของโลก เช่น ประเทศจีน ญี่ปุ่น เกาหลีใต้ ประเทศไทย เป็นต้น สารที่มีส่วนประกอบสำคัญคือ บิฟานิล (biphenyl) หรือ PCBs อนุพันธ์ของบิฟานิลหลายชนิดใช้เครื่องสำอาง อินทรีย์ ผลิตภัณฑ์ทางเคมี ยา เครื่องดื่ม ฯลฯ เป็นต้น

4.13.1.1 การเตรียมบิฟานิล และสารประกอบบิฟานิล

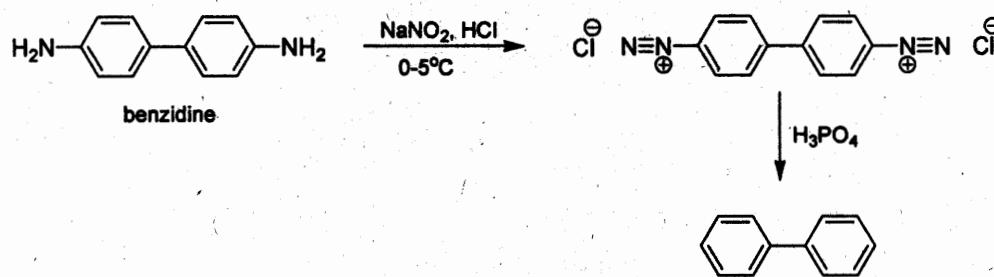
(1) เตรียมโดยปฏิกิริยา Fittig (คล้ายปฏิกิริยา Wurtz) เป็นปฏิกิริยา coupling ระหว่าง แอกซิลแซลิด 2 โมเลกุล โดยโลหะโซเดียม



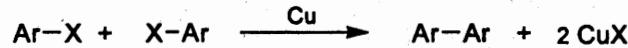
ตัวอย่างปฏิกิริยา



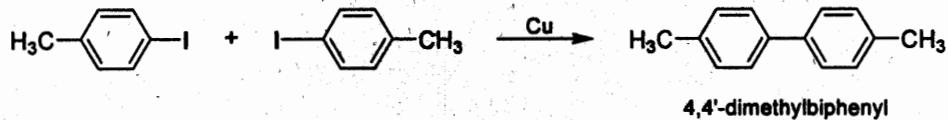
(2) เตรียมจาก Benzidine โดยเตรียมผ่านเกลือไดอะโซเนียม และทำปฏิกิริยาต่อ กับกรด H_3PO_4

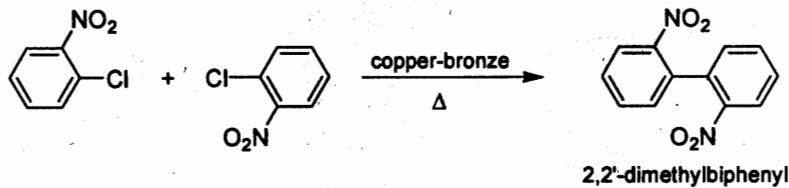


(3) เตรียมโดยปฏิกิริยา Ullmann เป็นปฏิกิริยา coupling ระหว่าง แอกซิลแซลิด 2 โมเลกุล โดยโลหะทองแดง



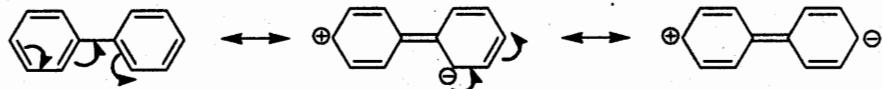
ตัวอย่างปฏิกิริยา



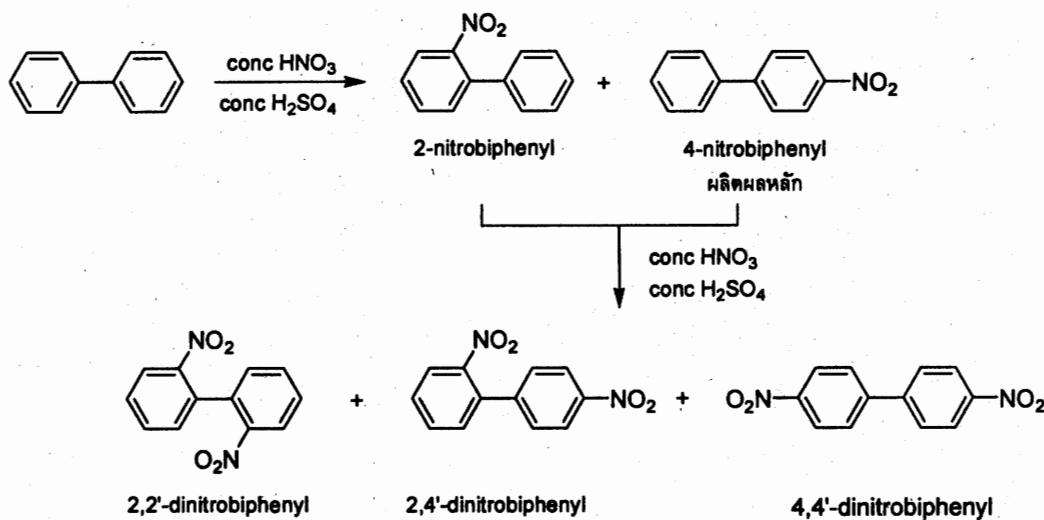


4.13.1.2 ปฏิกิริยาของไบฟีนิล

ไบฟีนิลเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่วงบนชีนเช่นเดียวกับสารประกอบของบนชีน วงแหวนวงหนึ่งในไบฟีนิลเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และอีกวงหนึ่งเป็นหมู่ดึง อิเล็กตรอน

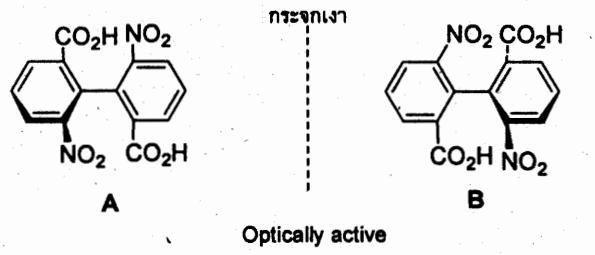


จากโครงสร้างเรโซนنسจะเห็นว่าตำแหน่งอิเล็กโทรไฟล์และพาราจะว่องไวต่อการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์เนื่องจากความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง ผลิตผลจะเกิดที่ตำแหน่งที่ 4 มากกว่าตำแหน่งที่ 2 เนื่องจากความเกะกะของวงบนชีโนิกว่างทำให้เข้าทำปฏิกิริยายากกว่า

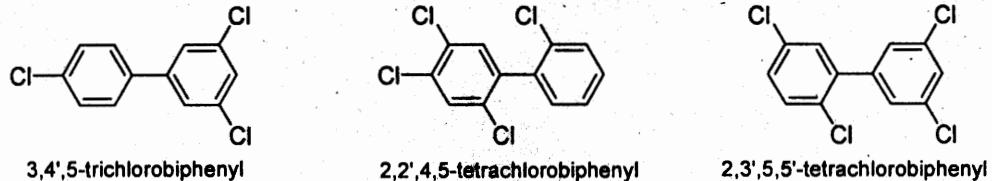


4.13.1.3 เอโกรพไอโซเมอร์ของไบฟีนิล (Atropisomer of biphenyl)

Atropisomer มาจากภาษากรีก อุ หมายถึง ไม่ และ *tropos* หมายถึง หมุน เอโกรพไอโซเมอร์ หมายถึงสเตรอิโซไอโซเมอร์ (stereoisomer) ที่เกิดเนื่องจากการหมุนพันธะเดียวกัน จำกัดเพราความเกะกะของโครงสร้าง ทำให้เกิดไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เป็นภาพเงาในกระจกซึ่งกันและกันและไม่สามารถซ้อนทับกันสนิททุกส่วน ในไบฟีนิลเกิดได้มีอัตราแน่นอิเล็กทรอนสูงกว่าแทนที่โดยที่หมุนแทนที่ของแต่ละวงคู่กัน เช่น



4.13.1.4 พอลิคลอรอไนต์เบนซีด ไบเพนิล (Polychlorinated Biphenyls, PCBs)



พิชีบี เป็นกลุ่มสารอินทรีย์สังเคราะห์ที่มีคลอริน 1 ถึง 10 อะตอมทั่วของไบฟีนิล มีสูตรโมเลกุลทั่วไป $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ โครงสร้างมาจากแทนเทนที่ด้วย Cl ที่ตำแหน่งต่างๆ จาก 1 ถึง 10 อะตอม มีถึง 209 แบบ ส่วนใหญ่เป็นผลึกไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ละลายน้ำน้อย ความตันໄอดี ไม่ติดไฟ มีสมบัติต้านทานไฟฟ้าสูงและเป็นฉนวนที่ดี ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ น้ำมันและไขมัน

พิชีบีถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวาง เช่น เป็นช่วงในหม้อแปลงไฟและตัวเก็บประจุ อุปกรณ์ตั้งกระแสงไฟฟ้าสำหรับหลอดฟลูออเรสเซนต์ (ballast) เป็นสารหล่อเย็น นำมันหล่ออิเล็กทรอนิกส์ สารเสริมสภาพพลาสติก สี กาว สารผนึกกันรั่ว กระดาษทำสำเนาที่ปราศจากการบ่อน และ อุดสถานกรรมอื่นๆหลายแขนง

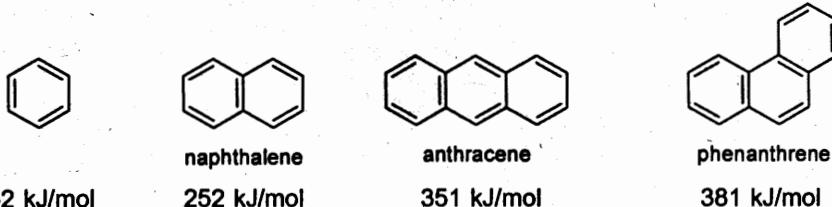
ผลิตภัณฑ์พีซีบีเป็นของเหลวหนืด โดยทั่วไปเป็นสารผสมที่มีคลอรินแทนที่แบบต่างๆ 60-90 ชนิด ยิ่งมีคลอรินมากความหนืดยิ่งสูง เสถียรภาพเพิ่มขึ้นและถูกย่อยสลายยากขึ้น ชื่อทางการค้าของพีซีบีขึ้นกับประเทศผู้ผลิต เป็นชื่อทางการค้าซึ่งตามด้วยรหัสตัวเลข เช่น Aroclor1221 ส่องหลักแรกของเลข 4 หลัก หมายถึงจำนวนคาร์บอนในไบฟেนิล และส่องหลักหลังหมายถึงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของคลอรินในสารผสม

พิชีบี เป็นสารประกอบที่เสถียร เนื้อผ้าที่มีคลอรินมากๆ เช่น Aroclor 1248, 1254, และ 1260 ถูกย่อยสลายยาก การเปลี่ยนแปลงในสิ่งแวดล้อมจึงช้ามาก

พืชชีวิ เป็นสารเคมีทางอุตสาหกรรม จัดเป็นสารมลพิษที่ตกค้างสะสมในสิ่งแวดล้อมซึ่งมีผลกระทบระยะยาว อาจส่งผลต่อสุขภาพและเป็นอันตราย พืชชีวิ เป็นพิษต่อคน เข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจ ซึ่งผ่านผิวน้ำ และการกิน พืชชีวิ ซึ่งผ่านผิวน้ำดูดซึ่งต่างๆ เช่น พืชชีวิ ยังธรรมชาติได้ดีตามกฎหมายไทยห้ามการผลิต การนำเข้า การส่งออกและการมีพืชชีวิไว้ในครอบครอง

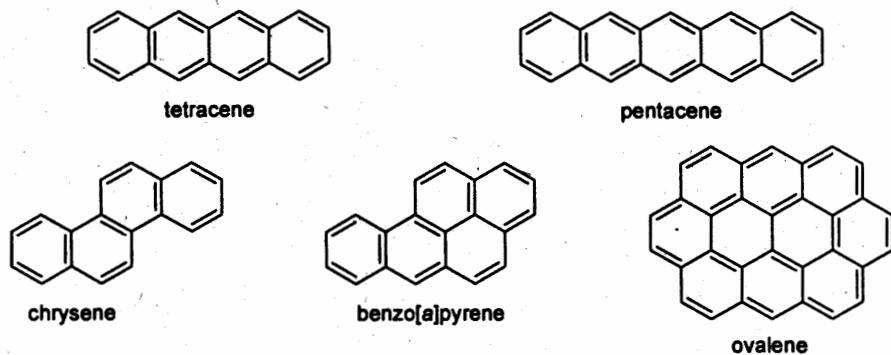
4.13.2 สารประกอบพอลิไซคลิกแอกโรแมติกที่วงเชื่อมกัน

หมายถึงสารประกอบที่มีวงเบนซินเชื่อมติดกันโดยใช้พันธะ C-C ร่วมกัน หรือใช้คาร์บอนร่วมกัน โดยอาจเชื่อมติดตามแนวตรง (linear) หรือหักมุม (angular) การที่ไม่เลกูลมีอิเล็กตรอนที่อยู่ในระบบค่อนขุเกตมาก จึงมีพลังงานเรโซแนนซ์สูง และเนื่องจากมีวงเบนซินเชื่อมติดกันหลายวง จึงดูดกลืนคลื่นแสง UV และให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มีลักษณะเฉพาะและเมื่อถูกกระตุ้นด้วยคลื่นแสง ไม่เลกูลแสดงสมบัติวาวแสงด้วย



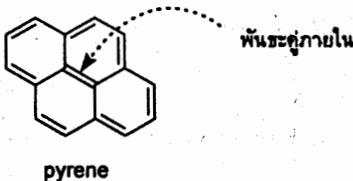
รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบพลังงานเรโซแนนซ์ของเบนซินกับสารประกอบแอกโรแมติกที่วงเชื่อมติดกันบางชนิด

สารเหล่านี้ที่ประกอบด้วยวงเบนซินเชื่อมกันจนถึง 6 วงจัดเป็นสารประกอบพอลิแอ็โรมติกขนาดเล็ก ถ้าจำนวนวงมากกว่านี้เป็นขนาดใหญ่ มีทั้งที่พบในธรรมชาติและเกิดจากฝีมือมนุษย์ เช่น จากภูเขาไฟปะทุ การสลายสารอินทรีย์ทางชีวภาพ อุตสาหกรรมหลายประเภทที่ใช้ความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ การเผาไหม้เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ในครัวเรือน และจากควันบุหรี่ นอกจากนี้ยังพบในวัสดุจากอวกาศ เช่น ดาวหาง อุกกาบาต



สารประกอบที่มีวงเบนซินหลายวงเชื่อมกันส่วนใหญ่เป็นแอกโรแมติก เช่น ไพรีน (pyrene) มีวงเบนซิน 4 วง ซึ่งเป็นแอกโรแมติก แต่ไม่ใช้อิเล็กตรอนหังหมดในโครงสร้างมี 16 อิเล็กตรอน ไม่เป็นไปตามกฎ $4n+2$ ของ Hückel ซึ่งใช้เฉพาะกับวงแอกโรแมติกวงเดียว สำหรับสารชนิดนี้ถ้าดูเฉพาะโครงรูปนอกไม่นับรวมพันธะคู่ภายใน จะคล้าย [14]annulene ซึ่งการบอนทุกอะตอนอยู่ในระนาบเดียวกัน และมีไพรีโนดีบอนด์ 14 ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Hückel

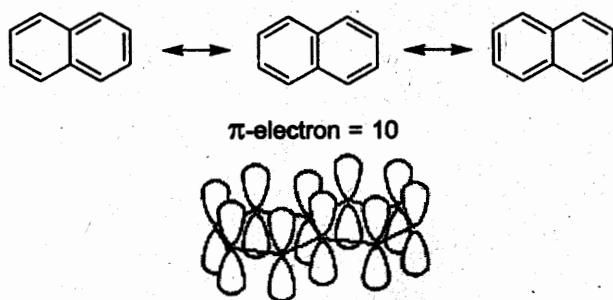
พบว่าพันธะคู่ภายในของไพรีนมีสมบัติแบบแอลกีน คือเกิดปฏิกิริยาการเดิม ขณะที่พันธะไฟร้อนนอกเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบเดียวกับวงแหร็มดิกอื่น เช่นเบนซิน



แนฟทาลีน (naphthalene), แอนทรัซีน (anthracene) และฟีแนนทรีน (phenanthrene) เป็นตัวอย่างสารประกอบที่มีในธรรมชาติ สารทั้งสามชนิดพบในน้ำมันดินซึ่งได้จากการให้ความร้อนถ่านหินในสูญญากาศที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C

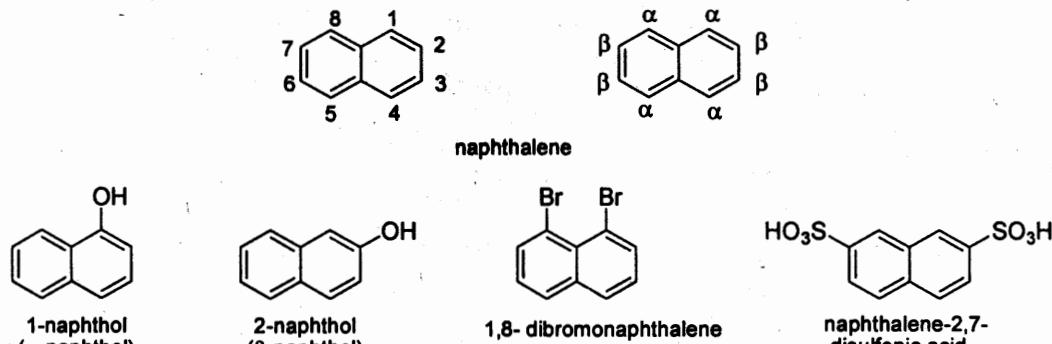
ถึงแม้ว่าแนฟทาลีน, แอนทรัซีน และฟีแนนทรีนคล้ายคลึงเบนซินในหลาย ๆ แง่ แต่สารทั้งสามนี้ว่องไวต่อปฏิกิริยาทั้งการแทนที่และปฏิกิริยาการเดิมมากกว่าเบนซิน เมื่อพิจารณาสมบัติเคมีของสารประกอบพอลิโนเวเลียร์ไฮโดรคาร์บอนที่สัมพันธ์กับเบนซิน ต้องเข้าใจว่า พันธะ C-C ของสารเหล่านี้คล้ายคลึงพันธะในเบนซินคืออยู่ระหว่างพันธะเดียวและพันธะคู่ ในกรณีของสารทั้งสามชนิดนี้ พันธะ 1-2 ในแนฟทาลีนและแอนทรัซีนสั้นกว่าพันธะอื่นในวงขั้นเดียวกับพันธะ 9-10 ของฟีแนนทรีนมีลักษณะคล้ายพันธะคู่ของแอลกีนทั้งในเรื่องความยาวพันธะและความไวปฏิกิริยา

4.13.2.1 แนฟทาลีน



แนฟทาลีนเป็นใบไซคลิกแօร์ແມດິກ มีวงเบนซินสองวงเชื่อมติดกัน คาร์บอนทุกอะตอมในวงใช้ออร์บิทัลชนิด sp^2 จึงอยู่ในระนาบเดียวกัน ออร์บิทัล p ทั้งหมดบนงานันกันและเหลือมช้อนกันทางด้านข้าง แนฟทาลีนมีสภาพแօร์ແມດິກ กลุ่มหมอกของไฟอิเล็กตรอนทั้ง 10 อิเล็กตรอนซึ่งเป็นไปตามกฎ $4n+2$ ของ Hückel สามารถเคลื่อนไปได้ทั่ว

การกำหนดตำแหน่งcarbonในวงแหนงพทาลีนตามระบบ IUPAC ใช้ตัวเลข ส่วนระบบสามัญกำหนดโดยอักษรกรีก และมี 2 ตำแหน่ง คือ อัลฟ่า (α) และบีตา (β) ถ้ามีการแทนที่แห่งเดียวเลือกรูปแบบใดก็ได้ แต่ถ้ามีหมู่แทนที่สองแห่งขึ้นไปใช้ระบบ IUPAC

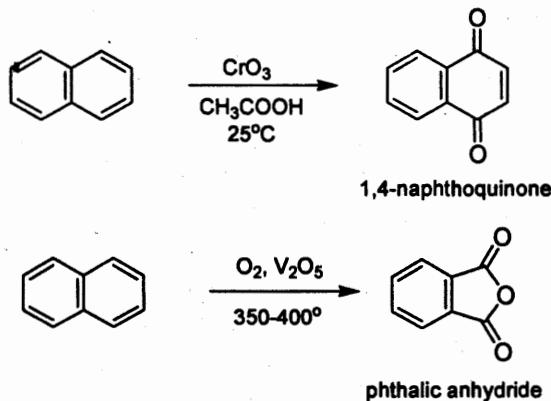


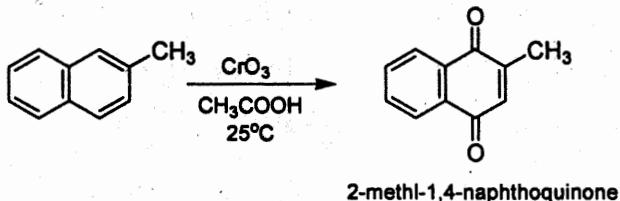
รูปที่ 4.3 แหนงพทาลีนและสารประกอบของแหนงพทาลีน

ปฏิกิริยาของแหนงพทาลีน

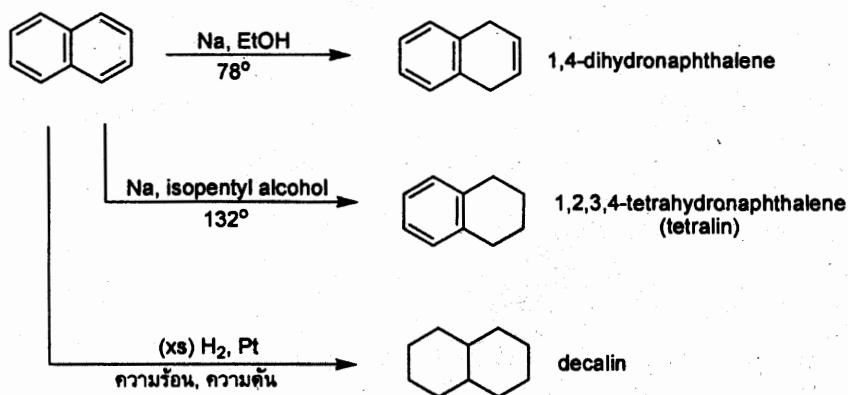
เมื่อเปรียบเทียบกับไบเพนซิลชีน มีวงเบนซีนสองวงแยกกัน และมี 12 โพลีเล็กตรอน แหนงพทาลีนมี 10 โพลีเล็กตรอน ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่น้อยกว่าทำให้แหนงพทาลีน (พลังงานเรโซแนนซ์ 252 kJ/mol) มีพลังงานเรโซแนนซ์ต่อวงแอลโรมेटิก 1 วง (126 kJ) น้อยกว่าเบนซีน (152 kJ/mol) แหนงพทาลีนจึงมีเสถียรภาพต่ำกว่า และไวปฏิกิริยามากกว่าเบนซีน

(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน แหนงพทาลีนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันไวกว่าเบนซีน และวงแอลโรมेटิกเสียสูง 1 วงศ์ สำหรับอนุพันธ์ของแหนงพทาลีนวงเบนซีนที่มีอิเล็กตรอนหนาแน่นมากกว่าจะถูกออกซิเดส์





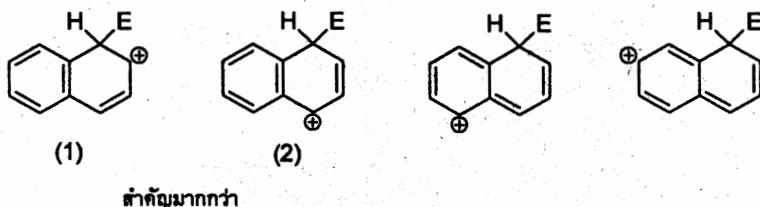
(2) ปฏิกิริยาเดักซิน แหนพทาลีนถูกรีดิวส์ง่ายกว่าเบนซิน ที่สภาวะปกติและอุณหภูมิ ความจุดเดือดตัวทำละลายในปฏิกิริยา ได้ออนพันธ์ที่มีวงเบนซิน 1 วง ถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยา ทั้งสองวงต้องใช้สภาวะที่แรงพอๆ กับการรีดิวส์วงเบนซิน



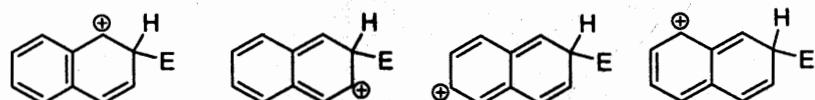
(3) ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ พอลิไซคลิกแօโรเมติกไฮโดรคาร์บอน เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่วงศ์แօโรเมติกด้วยรีเอเจนต์เดียวกับที่ทำปฏิกิริยา กับเบนซินและอนุพันธ์ ส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าเบนซิน

สำหรับแหนพทาลีนมีตำแหน่งที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือ C1 (α) และ C2 (β) ซึ่ง แต่ละแบบมี 4 แห่ง ผลิตผลส่วนใหญ่เกิดที่ C1 เพราะเกิดผ่านอนเตอร์มีเดียตที่มีเสถียรภาพสูง กว่า เนื่องจากมีโครงสร้างเรซิเนนซ์มากกว่า การกระจายประจุบวกดีกว่า โดยเฉพาะแบบที่มี วงแօโรเมติกอยู่ด้วยซึ่งมี 2 โครงสร้าง (1 และ 2) ขณะที่การแทนที่ C2 มีโครงสร้างเดียว (3)

การแทนที่ C1 ตำแหน่ง α



การแทนที่ที่ C2 หรือ ตำแหน่ง B

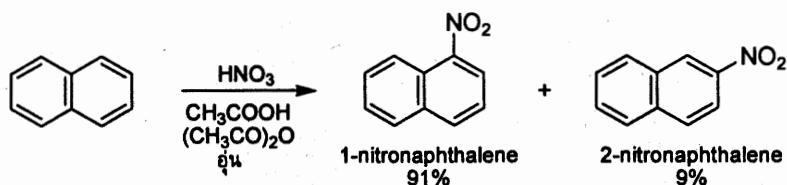


(3)

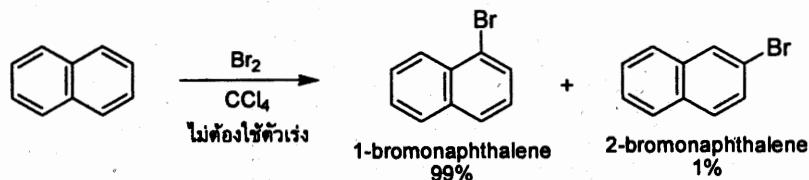
สำคัญมากกว่า

ตัวอย่างปฏิกิริยา

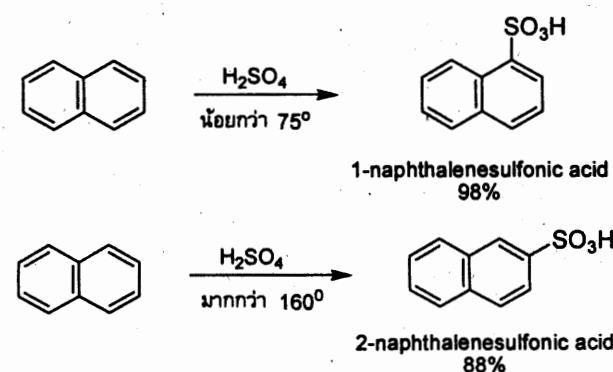
ก) การแทนที่ด้วยหมู่ใน tro: ใช้สภาวะที่อ่อนกว่าปฏิกิริยาของเบนซีน



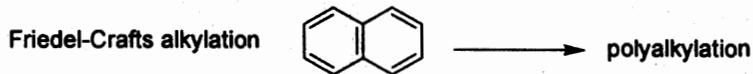
ข) การแทนที่ด้วยไบโรมีนหรือคลอริน: ปฏิกิริยาเกิดเร็วจนไม่ต้องใช้กรดลิวอิสเป็นตัวเร่ง



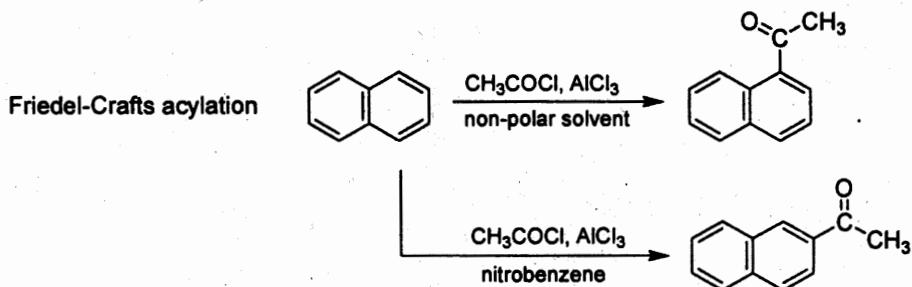
ค) การแทนที่ด้วยหมู่กรดฟูโนิก: เป็นการแทนที่ด้วยหมู่ขนาดใหญ่ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 75° ปฏิกิริยาเกิดที่ C1 ถ้าให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (160°) จะเกิดที่ C2 ปฏิกิริยาแบบแรกใช้พัลังงานกระดุนนโยบายจึงเกิดง่ายกว่า ถึงแม้แบบหลังจะใช้พัลังงานกระดุนสูงกว่าแต่ผลิตผลที่ได้มีเสถียรภาพมากกว่าผลิตผลจากแบบแรก



ง) การแทนที่ด้วยหมู่แอลกิล: เช่น ปฏิกิริยา Friedel-Crafts alkylation จะมีการแทนด้วยหมู่แอลกิลเกิดขึ้นหลายแห่งจึงไม่ค่อยเป็นประโยชน์

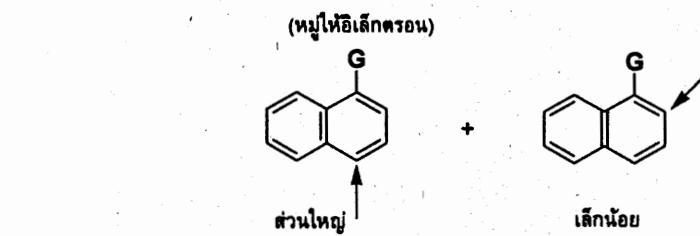


จ) การแทนที่ด้วยหมู่เอซิล: (Friedel-Crafts acylation) เป็นการแทนที่ด้วยหมู่แทนที่ขนาดใหญ่เช่นกัน ได้ผลิตผลเป็นคิโгон ในดัวทำละลายไม่มีข้า เช่น CS_2 หรือ $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (tetrachloroethane) ปฏิกิริยาจะเกิดที่ C1 แต่ถ้าใช้ในไครบエンชีนเป็นดัวทำละลายปฏิกิริยาจะเกิดที่ C2 มากกว่า

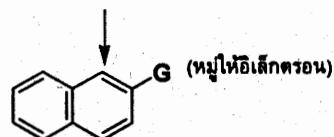


ฉ) การแทนที่อนพันธุ์ของแหนพทานด้วยอิเล็กโทรไฟล์:

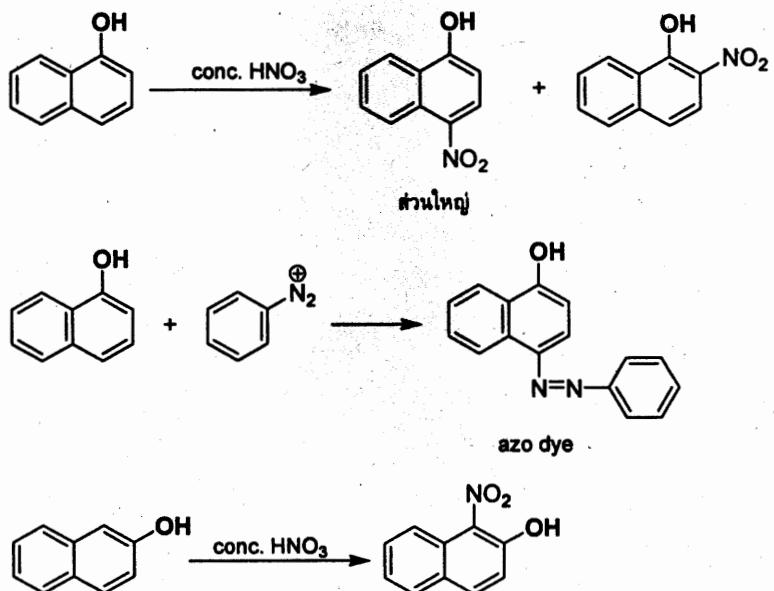
ถ้าหมู่ที่มีอยู่ก่อนในวง (G) เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{R}$ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้น ทำให้อิเล็กโทรไฟล์ใหม่เข้าที่วงเดียวกัน ถ้า G อยู่ตำแหน่งแอลฟ่าจะได้ผลิตผลที่ตำแหน่ง 4 เป็นส่วนใหญ่ มีตำแหน่ง 2 เล็กน้อย



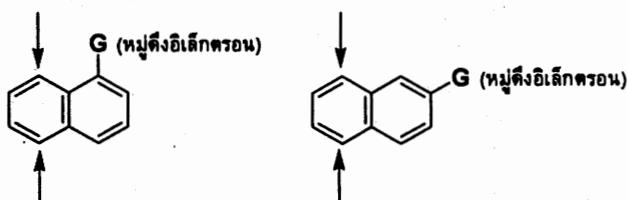
ถ้า G อยู่ในตำแหน่งมีตา จะเกิดผลิตผลที่ตำแหน่ง 1



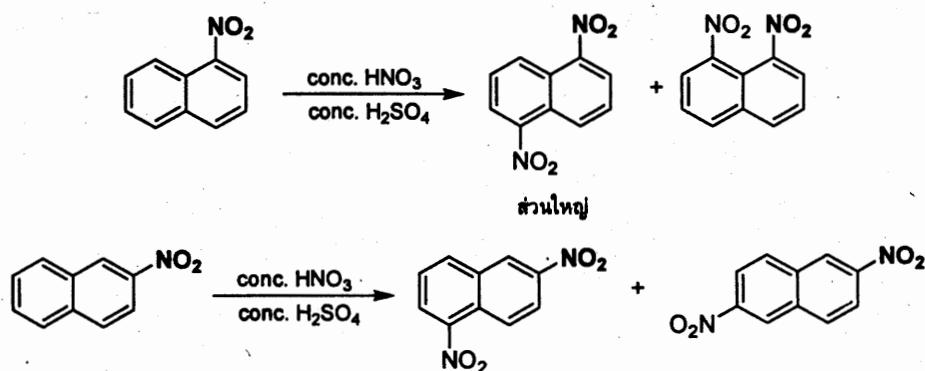
ตัวอย่างปฏิกิริยา



ถ้าหมู่ที่มีอยู่ก่อน (G) เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น -NO₂, -CN, -SO₃H, CO, -COOH ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในวงที่มีหมู่เหล่านี้ลดลง อิเล็กโตรไฟส์ใหม่จะเข้าแทนที่อิกรวงหนึ่งในตำแหน่งแอกพ่า (5 และ 8) เป็นส่วนใหญ่

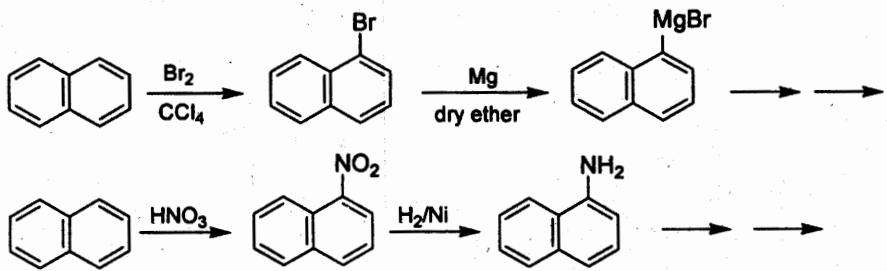


ตัวอย่างปฏิกิริยา

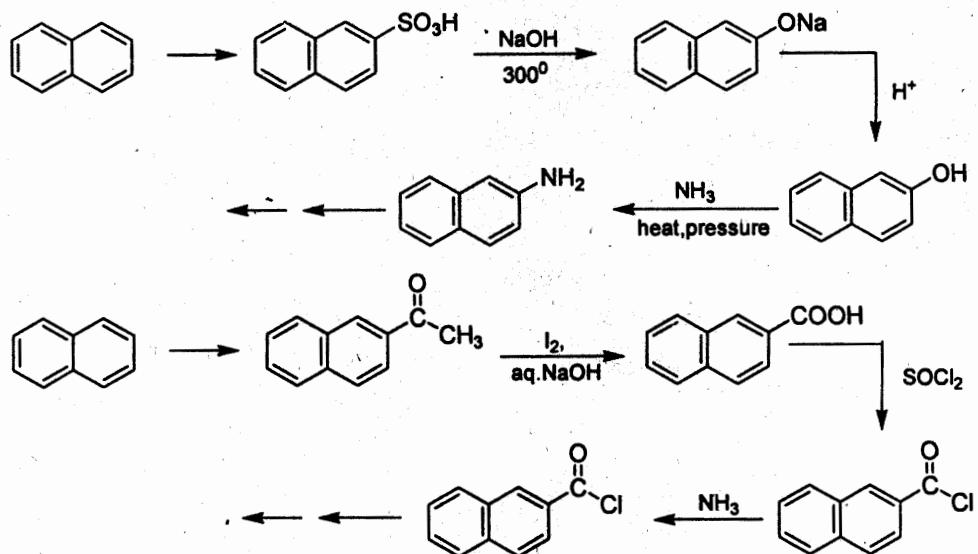


การเตรียมอนพันธ์ของแหนฟกาลิน

- อนพันธ์ที่มีการแทนที่ตำแหน่งออกฟ้า เตรียมผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ในไโกร หรือหมู่อะโลเจน

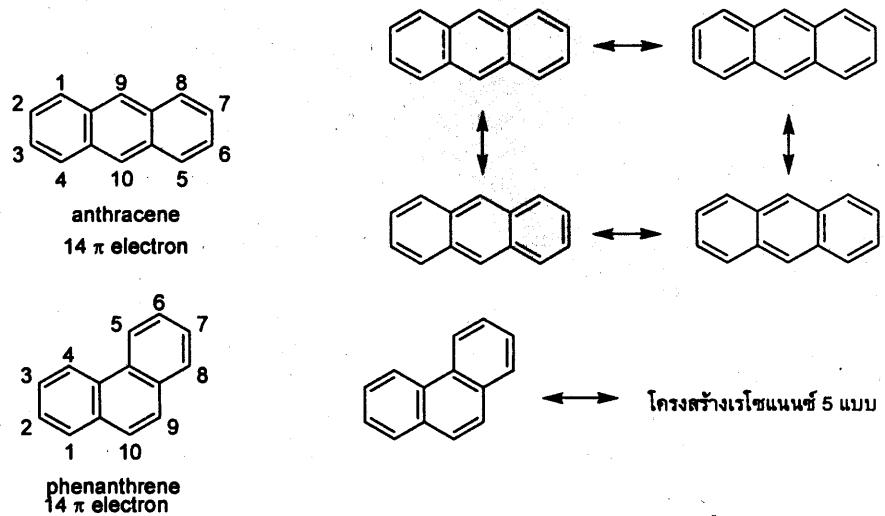


- อนพันธ์ที่มีการแทนที่ตำแหน่งมีตัว เตรียมผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่กรดชัลโคนิกหรือหมู่อะซิດ ที่อุณหภูมิสูง



4.13.2.2 แอนทรารเซนและฟีแนนทรีน (Anthracene and Phenanthrene)

แอนทรารเซนและฟีแนนทรีน เป็นไฮโซเมอร์ชนิดโครงสร้างซึ่งกันและกัน แอนทรารเซนมีวงเบนเซนเชื่อมติดกันเป็นแนวตรง ส่วนฟีแนนทรีนเชื่อมติดกันแบบหักมุม قاربอนทุกอะตอมในวงใช้ออร์บิทัลชนิด sp^2 จึงอยู่ในระนาบเดียวกัน ออร์บิทัล p ทั้งหมดบนงานกันและสามารถเหลือซ้อนกันทางด้านข้าง กลุ่มหมอกของไฟอิเล็กตรอนทั้ง 14 อิเล็กตรอน ซึ่งมีจำนวนตามกฎ $4n+2$ ของ Hückel สามารถเคลื่อนไปได้ทั่ว

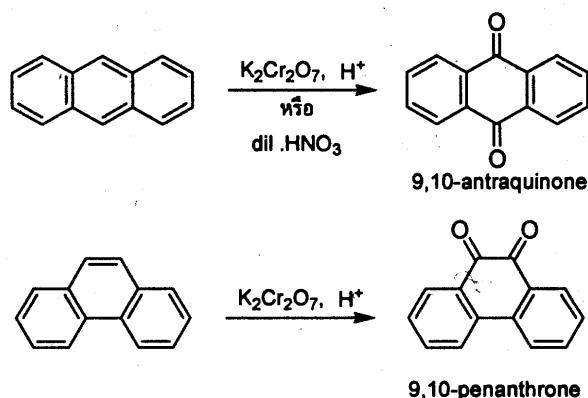


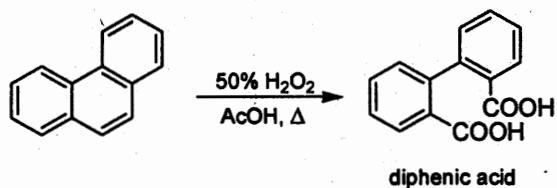
สารทั้งสองชนิดมี 14 ไฟลีกตรอน เมื่อเปรียบเทียบกับ terphenyl ซึ่งมีวงเบนซิน 3 วงแยกกัน และมีไฟลีกตรอน 18 แอนทรารชีนและฟีเคนทรินจะมีความหนาแน่นไฟลีกตรอน น้อยกว่า จึงมีพลังงานเรโซแนนซ์ต่อวงแอล์ฟาราเมดิกันน้อยกว่าเบนซิน (117 และ 127 kJ ตามลำดับ) ทั้งคู่จึงมีเสถียรภาพต่ำกว่า และเนื่องจากไม่เสถียรเท่าเบนซินและมีพันธะไฟในระบบคงจะเกิด จึงเกิดปฏิกิริยาที่ทำแห่ง 9,10 ให้ผลิตผลที่มีวงแอล์ฟาราเมดิกันเหลือสองวงซึ่งอยู่แยกกัน

ปฏิกิริยาของแอนทรารชีนและฟีเคนทริน

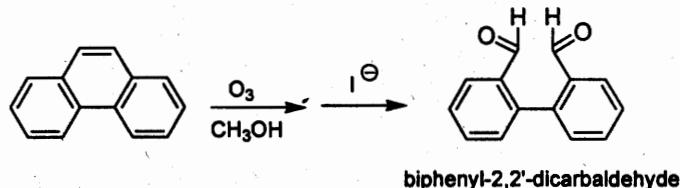
(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน แอนทรารชีนและฟีเคนทริน เกิดปฏิกิริยา ไวกว่าแอนฟทาลีน เกิดปฏิกิริยาที่ C_9 , C_{10} และเสียสภาพแอล์ฟาราเมดิกันที่วงกลางไป 1 วง

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

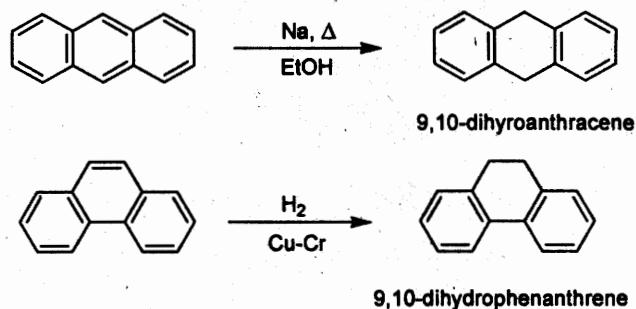




พันธะ C₉-C₁₀ ของแอนทราซีนมีลักษณะแบบพันธะคู่ค่อนข้างเด่นชัด เมื่อทำปฏิกิริยา กับ O₃ เกิดปฏิกิริยาแตกหักพันธะคู่ให้หมู่แอลดีไฮด์ 2 หมู่ ดังนี้

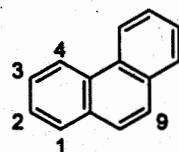


ปฏิกิริยาเรตักชัน แอนทราซีนและพิแคนทรินถูกปริมาณส์ได้เร็วที่ตำแหน่ง 9 และ 10 ให้ dihydroanthracene หรือ dihydrophenanthrene มีวงเบนซินอยู่แยกกัน 2 วง ในโครงสร้างซึ่งเกิดปฏิกิริยาเรตักชันต่อไปยัง

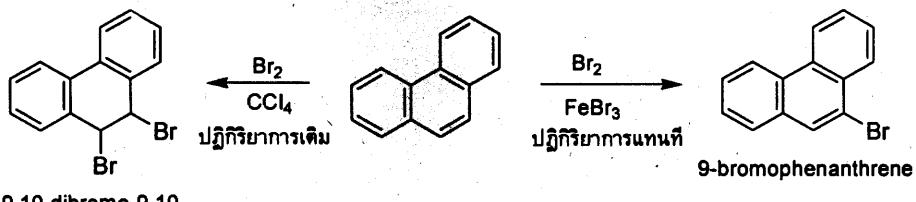


(2) ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์

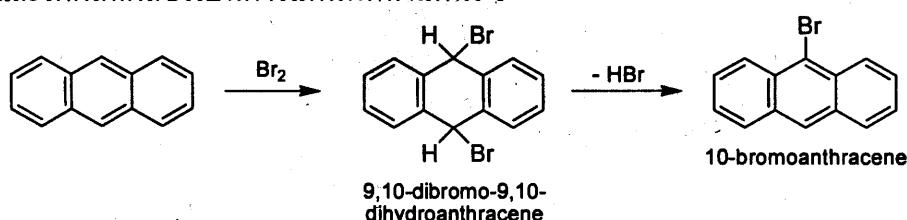
การแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ในไฮดร์คาร์บอนที่มีวงเบนซินเชื่อมthaloyl ยุ่งมากกว่า แทนฟทาลิน เช่น พิแคนทรินเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ในโกร และหมู่กรดซัลโฟนิก ให้สารผลสมที่มีการแทนที่ตำแหน่ง 1-, 2-, 3-, 4-, และ 9- ของพิแคนทริน



อย่างไรก็ตามตำแหน่ง 9 และ 10 ของไวต่อปฏิกิริยา การเดิมและโลเจนเข้าที่พันธะนี้ให้สารประกอบที่มีแยโลเจนที่ตำแหน่ง 9 และ 10 และปฏิกิริยาการแทนที่เกิดตำแหน่งที่ 9 ดังนี้

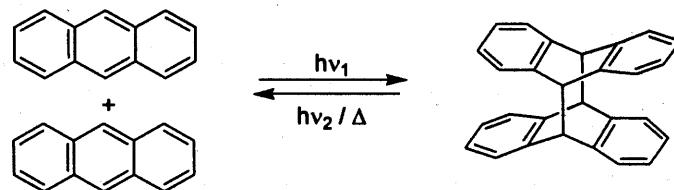


สำหรับแอนทราเซนจะว่องไวมากกว่าพีแนนทริน มีแนวโน้มเพิ่มเข้าที่ตำแหน่ง 9 และ 10 มากกว่าการแทนที่อย่างไรก็ต้องเพิ่มหมุนในโทรและการเพิ่มไฮโลเจนจะเกิดการจัดได้รวดเร็วและให้ผลิตผลซึ่งเป็นการแทนที่ที่ตำแหน่ง 9

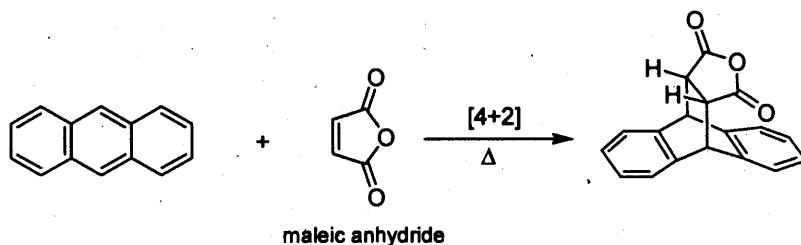


(3) ปฏิกิริยา Cycloaddition

แอนทราเซนสองโมเลกุลเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวโดยมีแสง UV เป็นตัวเร่ง (photodimerize) ปฏิกิริยาเกิดที่วงแหวนวงกลาง เป็นการเดิมแบบ [4+4]cycloaddition ที่ตำแหน่ง 9 และ 10 ของแอนทราเซน ไดเมอร์ที่ได้เปลี่ยนกลับคืนให้แอนทราเซนโดยมีความร้อนหรือแสง UV ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 300 นาโนเมตร เร่งปฏิกิริยา



ปฏิกิริยา Diels-Alder ปฏิกิริยานี้เป็น [4+2]cycloaddition แอนทราเซนเป็นไดอินซ์ มี 4 โพลีเล็กตรอน ทำปฏิกิริยากับไดอิโนไฟล์ เช่น มาเลอิกแองไฮดไรด์ (maleic anhydride) ซึ่งมี 2 โพลีเล็กตรอน ได้ผลิตผลดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



แบบฝึกหัด บทที่ 4

1. สารประกอบต่อไปนี้มีพันธะซิกมาที่พันธะ



- (1) 3 (2) 7 (3) 10 (4) 12 (5) 15

2. เลือกอักษรประจำโครงสร้าง (A หรือ B) เดิมหน้าข้อความต่อไปนี้



A



B

ทำปฏิกิริยา กับ Br_2 โดยมีกรดลิวอิสเป็นดัวเร่ง

ไม่ทำปฏิกิริยา กับสารละลาย KMnO_4

ไม่เลกุล ไม่แบนราบ

ไม่เกิดปฏิกิริยาเพิ่มน้ำโดยมีกรดเป็นดัวเร่ง

3. ข้อความใดที่ไม่ใช้ลักษณะเด่นชัด

(1) ปฏิกิริยาการเดิมไฮโตรเจนเกิดได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ

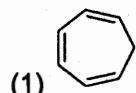
(2) карบอนเดลอะตอมมีออร์บิทัล p ตั้งฉากกับระนาบวง

(3) ไม่เลกุล ที่สมมาตร

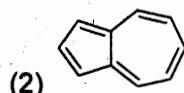
(4) โครงสร้างแบบลิวอิสเขียนเป็นวงแหวนหกอะตอมที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ

(5) ไวด์อปปฏิกิริยาน้อยกว่า 1,3,5-hexatriene

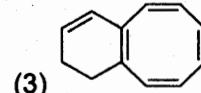
4. โครงสร้างใดต่อไปนี้มีสภาพแอลเระแมติก



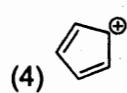
(1)



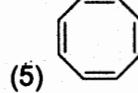
(2)



(3)

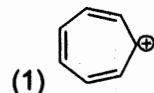


(4)

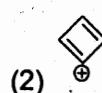


(5)

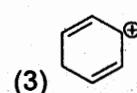
5. การโน้มแอดดิวชันไดเมิร์สกีเยรภาพสูงที่สุด



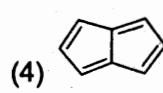
(1)



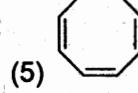
(2)



(3)

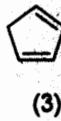
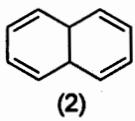
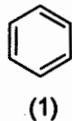


(4)



(5)

6. โครงสร้างใดมีพลังงานเรโซแนนซ์สูงที่สุด



7. โครงสร้างของ dibromobenzene มีกี่แบบ

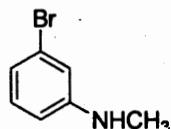
(1) 2

(2) 3

(3) 4

(4) 5

8. ข้อสารประกอบต่อไปนี้คือข้อใด



(1) *N*-methyl-*p*-bromoaniline

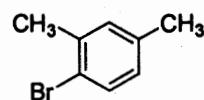
(2) 1-bromo-3-*N*-methylamine benzene

(3) 1-bromo-3-*N*-methyl aniline

(4) *N*-methyl-3-bromoaniline

(5) 1-methyl-5-bromoaniline

9. ข้อสารประกอบต่อไปนี้คือข้อใด



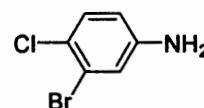
(1) 4-bromo-*m*-xylene

(2) 1-bromo-2,4-dimethylbenzene

(3) *o,p*-dimethylbromobenzene

(4) *o*-bromo-*m*-methyltoluene

10. สารต่อไปนี้คือสารใด



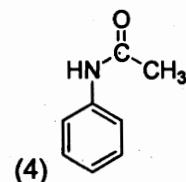
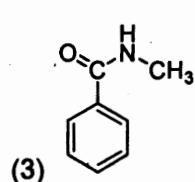
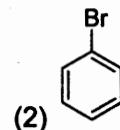
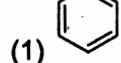
(1) 1-chloro-2-bromo-4-anisole

(2) 3-bromo-4-chloroamine

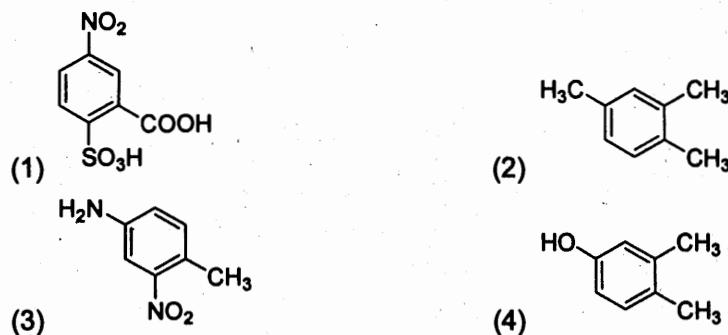
(3) 1-bromo-2-chloro-5-aniline

(4) 3-bromo-4-chloroaniline

11. สารประกอบใดเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้เร็วที่สุด

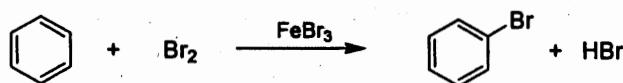


12. สารประกอบใดเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้เร็วที่สุด



13. สารประกอบใด จากข้อ 12 เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ได้ช้าที่สุด

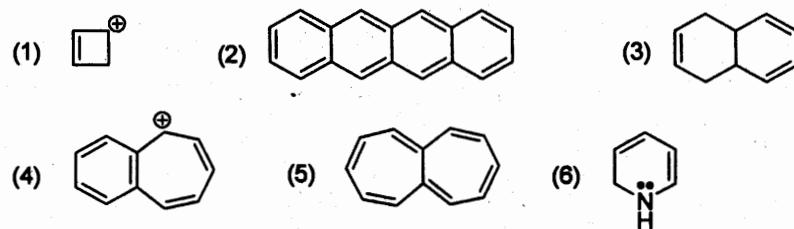
14. ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาใด



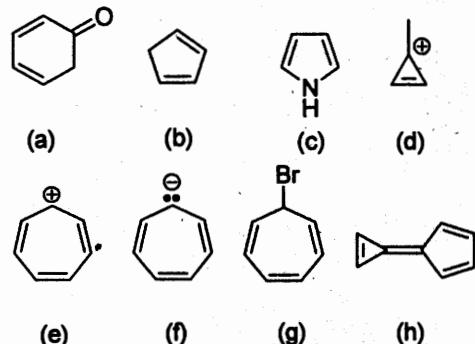
- (1) การเติม
(3) การแทนที่

- (2) การขัด
(4) การจัดตัวใหม่

15. ถ้าทุกอย่างในวงแหวนต่อไปนี้อยู่ในระนาบเดียวกัน โครงสร้างใดบ้างที่เป็น aromatic, antiaromatic หรือ nonaromatic



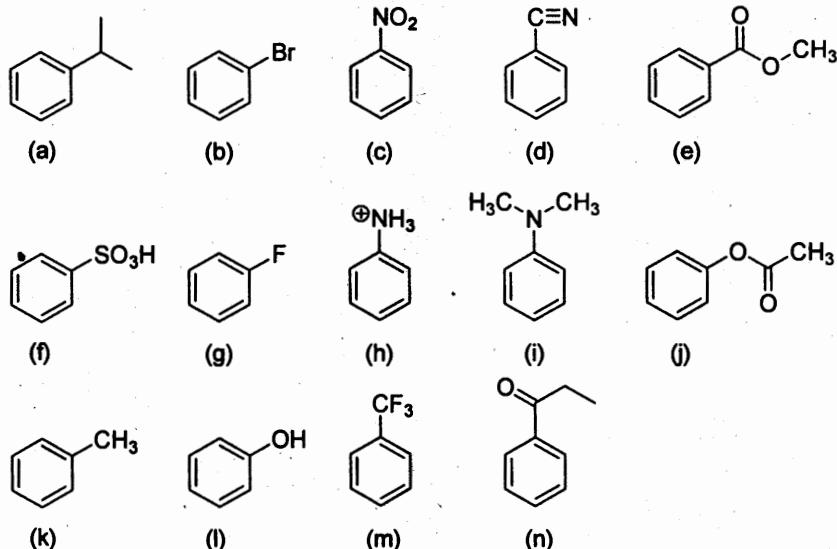
16. เลือกโครงสร้างที่ตรงกับคำอธิบายในแต่ละข้อต่อไปนี้ ถ้าไม่มีให้ตอบ “ไม่มี”



- (1) Nonaromatic ที่มี 4 โพลีเล็กตรอน
(2) Aromatic ที่มีโพลีเล็กตรอนเป็นไปตามกฎของ Hückel เมื่อ $n=1$

- (3) โครงสร้างตามโจทย์เป็น nonaromatic แต่ก่อให้เมอร์ของโครงสร้างนี้เป็นแอกโรเมติก
- (4) โครงสร้างตามโจทย์เป็น nonaromatic แต่โครงสร้างเรโซแนร์ของโครงสร้างนี้เป็นแอกโรเมติก

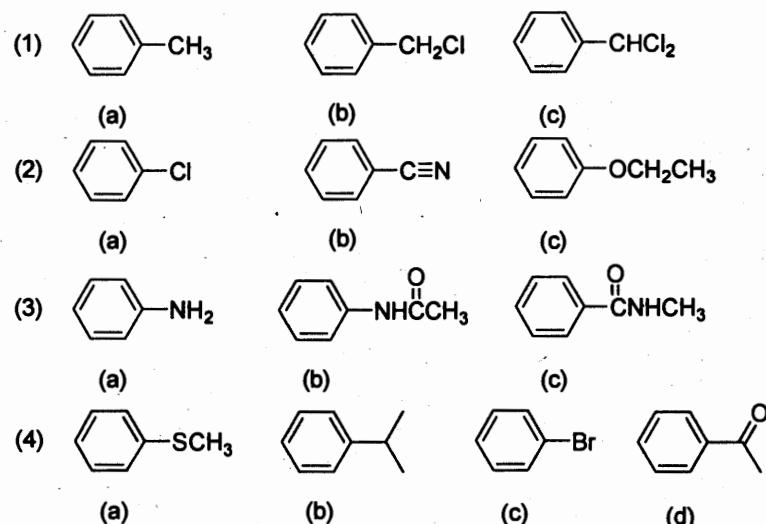
17. โครงสร้างใดบ้างที่มีหมู่แทนที่ชนิดให้อิเล็กตรอน และเป็น *o,p*-director

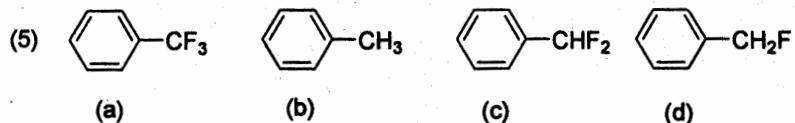


18. จากตัวเลือกในข้อ 17 โครงสร้างใดมีหมู่แทนที่ชนิดดึงอิเล็กตรอนแต่เป็น *o,p*-director

19. จากตัวเลือกในข้อ 17 โครงสร้างใดที่มีหมู่แทนที่ชนิดดึงอิเล็กตรอนและเป็น *m*-director

20. ในแต่ละข้อต่อไปนี้สารใดเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้ไวที่สุด

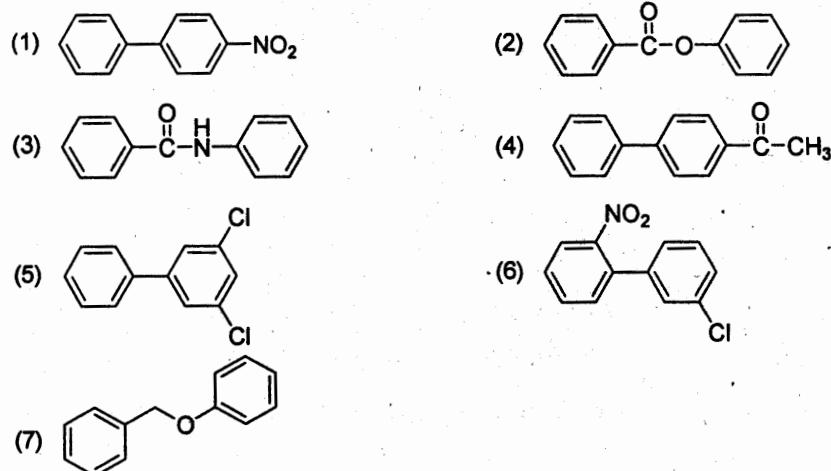




21. ในปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ หมู่แทนที่ใดที่มีสมบัติต่อไปนี้ครบถ้วน

- ดึงอิเล็กตรอนแบบ inductive
 - ให้อิเล็กตรอนแบบเรโซแนนซ์
 - ทำให้วางเบนเซนไวต่อปฏิกริยาน้อยลง
- (1) $-\text{Cl}$ (2) $-\text{NO}_2$ (3) $-\text{OCH}_3$ (4) $-\text{COOH}$

22. ในสารแต่ละชนิดต่อไปนี้ วงแหวนใด (วงซ้ายหรือขวา) ทำปฏิกริยากับ $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ ง่ายกว่า



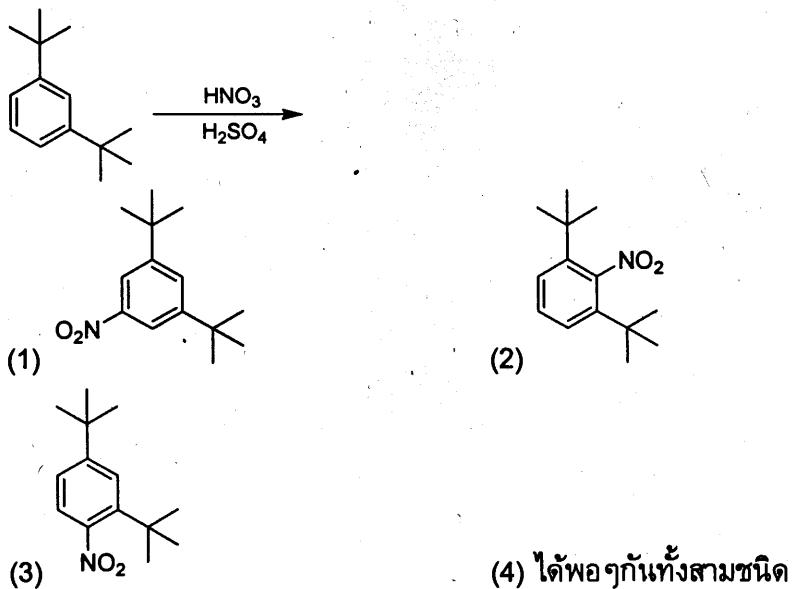
23. สารประกอบในข้อใดเกิดปฏิกริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์มากกว่าเบนเซน



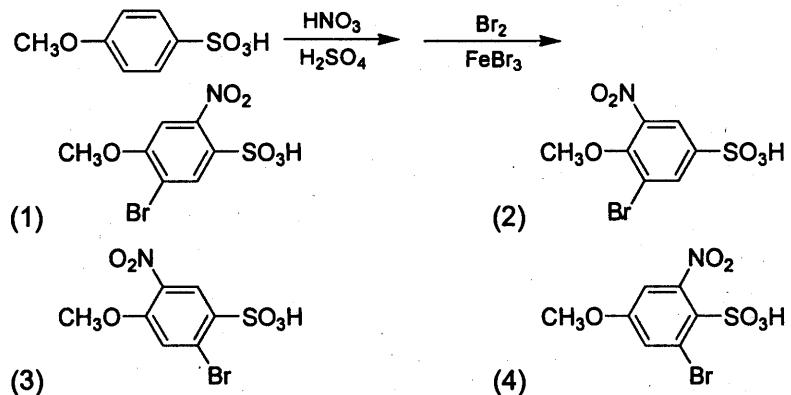
24. โดยทั่วไปการออกซิไดส์แอลกิลเบนเซนให้สารน้อยได้

- (1) ออกไซดิกอีเทอร์
- (2) กรดเบนโซอิก
- (3) ออกไซดิกแอลเดียด
- (4) ไม่ให้ เพราะไม่เกิดปฏิกริยา

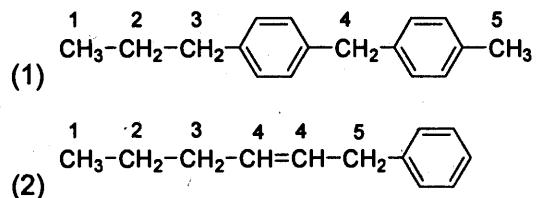
25. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใดเป็นผลิตผลหลัก



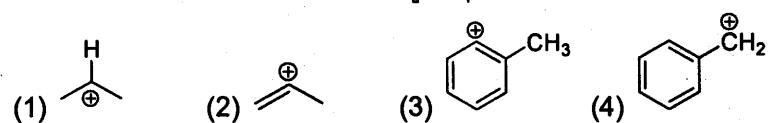
26. ผลิตผลหลักของปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



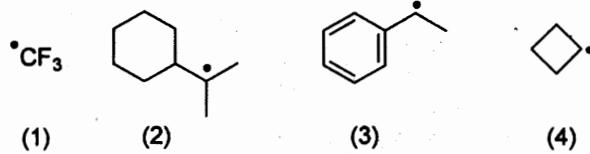
27. สารประกอบต่อไปนี้ทำปฏิกิริยากับ Br_2 , CCl_4 , แสง ที่ตำแหน่งใดเร็วที่สุด



28. คาร์บอนแแคดไออ้อนใดมีเสถียรภาพสูงที่สุด

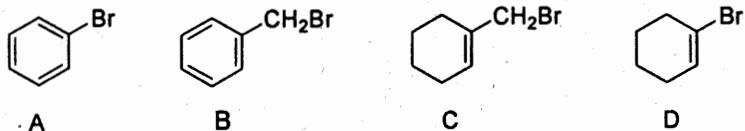


29. อนุมูลิสระได้มีเสถียรภาพมากที่สุด

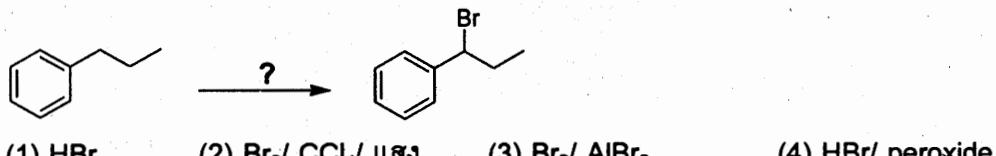


30. ปฏิกริยาการเดิมแบบไอกอนิกที่เกิดกับแอลกอฮอล์บนชีนให้อันเดอร์มีเดียตชนิดใด

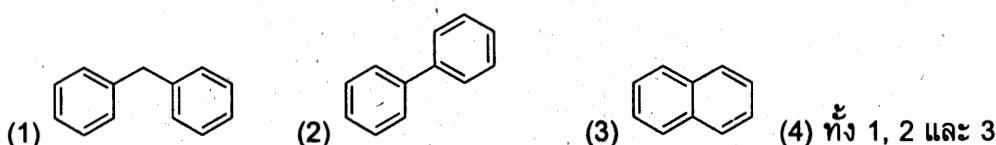
31. สารประกอบใดที่ไม่เป็นอิเล็กโตรไฟล์ในปฏิกิริยา Friedel-Crafts alkylation



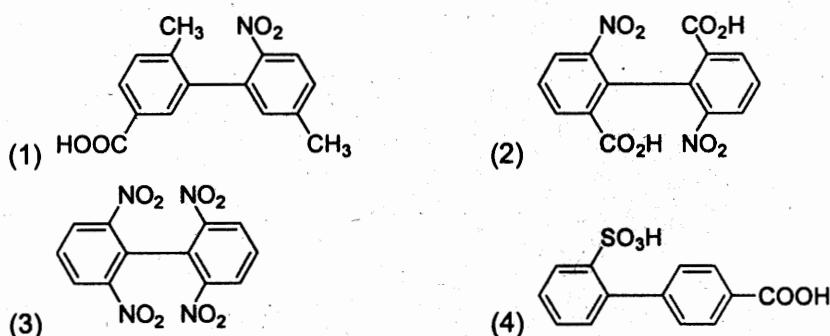
32. ใช้รีเอเจนด์ในข้อใดสำหรับการเปลี่ยนแปลงต่อไปนี้



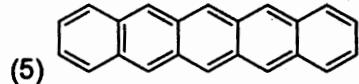
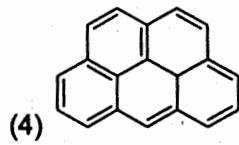
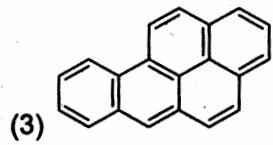
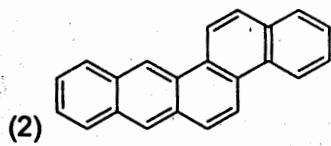
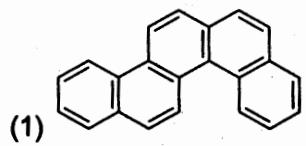
33. แก้วไนฟีน biphenyl



34. สารประกอบใบเพนลในข้อใดมีอิทธิพลเชิงลบต่อ



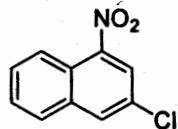
35. โครงสร้างใดมีไฟอิเล็กตรอนน้อยที่สุด



36. แหนพกาลินมีโครงสร้างเรื่อยๆแบบ

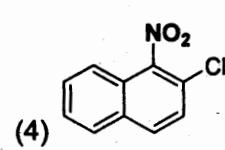
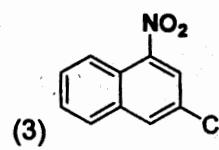
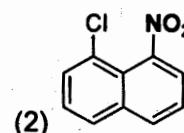
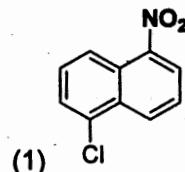
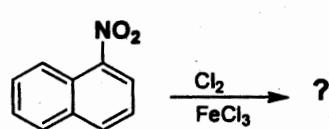
- (1) 2 (2) 3 (3) 4 (4) 5

37. โครงสร้างต่อไปนี้มีชื่อที่ถูกตามข้อใด

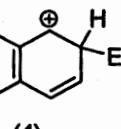
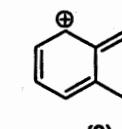
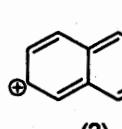
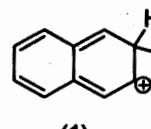


- (1) *m*-chloronitronaphthalene (2) 3-chloro-1-nitronaphthalene
 (3) γ -chloro- α -nitronaphthalene (4) 1,2-benzo-5-chloro-3-nitrobenzene

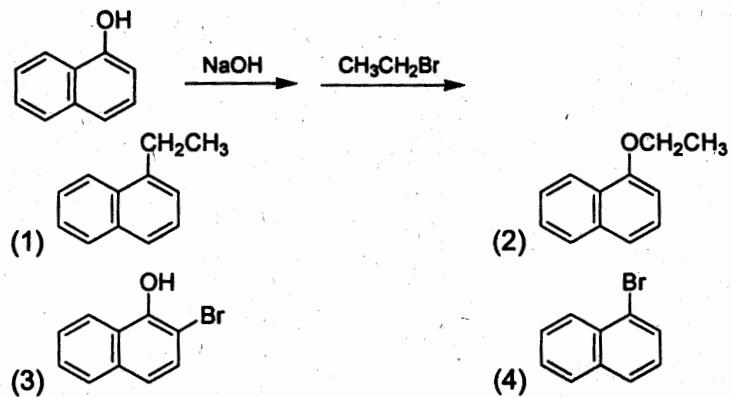
38. ปฏิกิริยานี้ส่วนใหญ่ได้สารใด



39. อินเตอร์เมเดียตที่ได้จากปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ของแหนพกาลิน ที่ตำแหน่งใดๆ โครงสร้างที่เป็นส่วนร่วมซึ่งมีเสถียรภาพมากที่สุดเป็นแบบใด



40. ผลิตผลหลักของปฏิกิริยาต่อไปนี้คือข้อใด



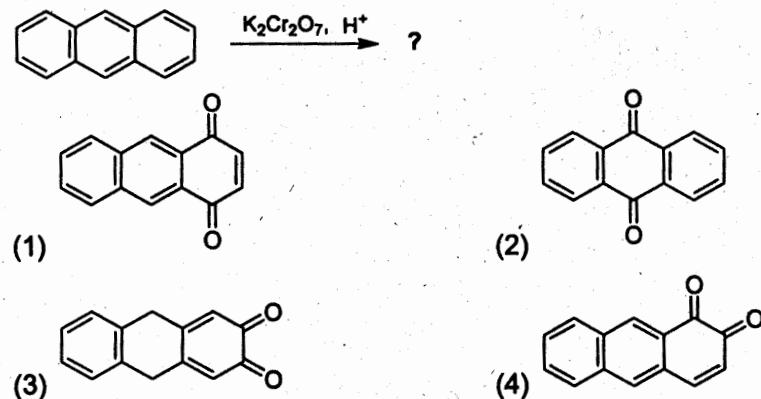
41. แอนทราร์เซนมีโครงสร้างเรขาchemical แบบ

- (1) 2 (2) 3 (3) 4 (4) 5

42. พีแนนทรินมีโครงสร้างเรขาchemical แบบ

- (1) 2 (2) 3 (3) 4 (4) 5

43. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้สารใดเป็นส่วนใหญ่



44. ปฏิกิริยาของสารต่อไปนี้กับโอโซน เกิดที่พันธะไฟฟ้า

