

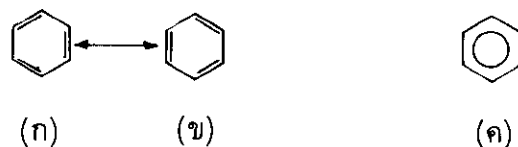
บทที่ 7
เบนซีนและสารประกอบอะโรเมติก

7.1 ความหมาย

สารประกอบอะโรเมติกมีสมบัติดังนี้

1. ลักษณะโมเลกุลเป็นวงแบน
2. มีจำนวนพายอิเล็กตรอนในวงเท่ากับ $4n+2$ (Huckel's rule) เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มบวกใดๆ เช่น 0, 1, 2, 3,..... เป็นต้น
3. มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (conjugated double bond) ทำให้พายอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้รอบวง (delocalization)

ตัวอย่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นอะโรเมติกคือ เบนซีน มีสูตรโมเลกุลเป็น C_6H_6 ลักษณะโมเลกุลเป็นรูปหกเหลี่ยมแบน แต่ละอะตอมของคาร์บอนมีไฮโดรเจนเกาะอยู่หนึ่งอะตอม แต่ละอะตอมของคาร์บอนมีอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่สองข้าง ๆ ละหนึ่งอะตอม พันธะที่เชื่อมระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน และอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอนเป็นพันธะซิกมาซึ่งเกิดจาก sp^2 -orbital ของคาร์บอน และ s-orbital ของไฮโดรเจน นอกจากนี้แล้วแต่ละอะตอมของคาร์บอนยังมี p-orbital ด้วย ในแต่ละ p-orbital มีพายอิเล็กตรอนหนึ่งตัวซึ่งสามารถเคลื่อนที่ไปยัง p-orbital ข้างเคียงได้ พายอิเล็กตรอนในวงเบนซีนมีทั้งหมดหกอิเล็กตรอนซึ่งเท่ากับที่คำนวณได้จากสูตร $4n+2$ เมื่อ $n=1$ พันธะคู่ทั้งสามสลับกับพันธะเดี่ยว โมเลกุลของเบนซีนเขียนได้สองแบบดังแผนภาพ 7.1(ก) และ (ข) แต่ละแบบเรียกว่าโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมเหมือนกันทุกประการ ต่างกันที่ตำแหน่งของพายอิเล็กตรอนเท่านั้น ที่จริงแล้วโมเลกุลของเบนซีนไม่ได้มีลักษณะแบบใดแบบหนึ่งดังภาพ 7.1(ก) หรือภาพ 7.1(ข) แต่มีลักษณะเป็นลูกผสมของแบบ 7.1(ก) และแบบ 7.1(ข) โครงสร้างโมเลกุลที่แท้จริงของเบนซีนมีลักษณะดังภาพ 7.1(ค) ซึ่งเรียกว่า เรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid)



แผนภาพ 7.1 โครงสร้างโมเลกุลของเบนซีน

7.2 สมบัติทางกายภาพ

7.2.1 ความสามารถในการละลาย เบนซีนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จึงมีสมบัติทางกายภาพเช่นเดียวกับไฮโดรคาร์บอนคือเป็นสารที่จัดว่าไม่มีขั้ว จึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเช่นอีเทอร์ เป็นต้น

การทดลองที่ 1 ความสามารถในการละลาย

วิธีทำ ใส่ น้ำ 1 มล. ลงในหลอดทดลอง หยดเบนซีนลงไป 3 หยด เขย่า สังเกตว่าสารทั้งสองชนิดละลายเป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่

ทำการทดลองซ้ำโดยใช้เมทิลีนคลอไรด์และเอทานอลแทนน้ำตามลำดับ

7.3 สมบัติทางเคมี

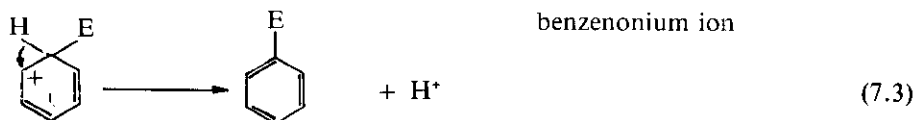
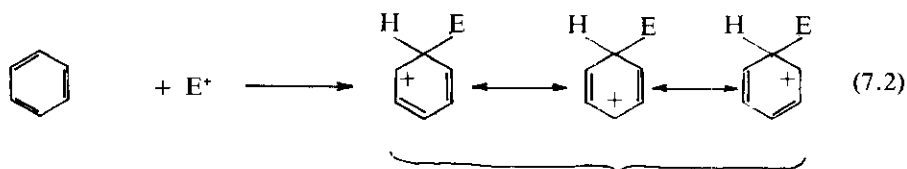
โมเลกุลของเบนซีนมีกลุ่มหมอกของพายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงอยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล กลุ่มพายอิเล็กตรอนนี้ไม่ถูกนิวเคลียสดึงไว้มากเหมือนซิกมาอิเล็กตรอน จึงมีอิสระและเป็นที่ต้องการของสารที่ชอบอิเล็กตรอนซึ่งก็คืออิเล็กโทรไฟล์

ถึงแม้ว่าเบนซีนจะมีพันธะคู่ แต่เบนซีนไม่ทำปฏิกิริยาการเพิ่มดังเช่นอัลคีน เพราะปฏิกิริยาการเพิ่มจะเปลี่ยนเบนซีนเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรน้อยกว่าโดยไปทำลายความเสถียรเนื่องจากเรโซแนนซ์ของวงเบนซีน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเพิ่มโดยใช้ไฮโดรเจน (hydrogenation) ต้องการพลังงาน 5.6 กิโลแคลอรีเพื่อเปลี่ยนเบนซีนให้เป็นไซโคลเฮกซาไดอีน (cyclohexadiene) ซึ่งหมายความว่าเบนซีนต้องสูญเสียความเสถียรเนื่องจากเรโซแนนซ์ไป



5.6 กิโลแคลอรี ปฏิกิริยาการเพิ่มโดยใช้สารละลายต่าง ๆ เช่น โบรมีนในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ โพลเทสซีมเปอร์แมงกานेटที่เจือจางและเป็นกลาง ซึ่งเกิดได้ตั้งแต่อัลคีนและอัลไคน์ จะไม่แสดงปฏิกิริยาการเพิ่มต่อเบนซีน เบนซีนจะทำปฏิกิริยาแทนที่เพราะจะได้คงสภาพวงเบนซีนที่เสถียรไว้ได้

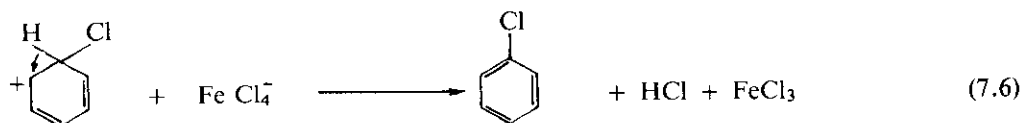
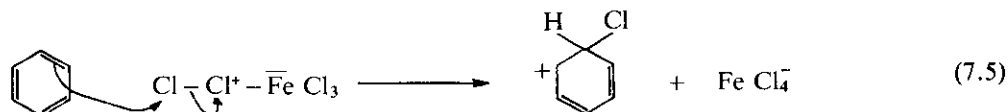
7.3.1 ปฏิกิริยาแทนที่ในเบนซีน ปฏิกิริยาแทนที่ในเบนซีนจะเป็นการแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนในวงเบนซีนโดยอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์ (E^+) ซึ่งมีขั้นตอนโดยทั่วไปดังนี้



ขั้นแรกอิเล็กโทรไฟล์จะจับกับพายอิเล็กตรอนในวงเบนซีนที่คาร์บอนอะตอมใดอะตอมหนึ่ง เกิดเป็น benzenonium ion ซึ่งมีลักษณะที่แท้จริงเป็นลูกผสมของ benzenonium ion ทั้งสามที่แสดงในสมการ 7.2 ขั้นต่อไปโปรตอนจะหลุดออกไปทำให้ได้วงเบนซีนกลับคืนมาเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังสมการ 7.3

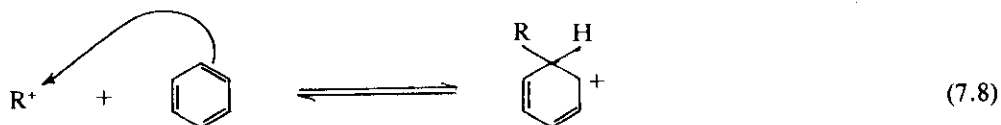
ปฏิกิริยาแทนที่ในวงเบนซีนด้วยอิเล็กโทรไฟล์มีหลายชนิดดังต่อไปนี้

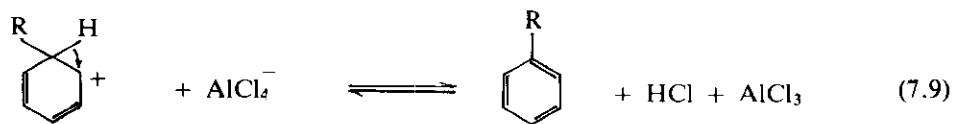
7.3.1.1 ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชัน ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ธาตุแฮโลเจน (Cl, Br, I) ซึ่งมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้คลอรีนเป็นตัวอย่างดังนี้



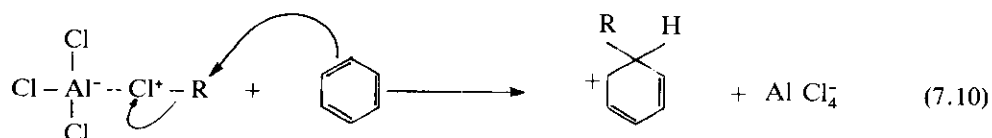
ปฏิกิริยาแฮไลเจเนชันต้องมีกรดลิวอิส (Lewis acid) เช่นเฟร์ริกคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

7.3.1.2 ปฏิกิริยาอัลคิเลชัน ปฏิกิริยาอัลคิเลชันเป็นปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์กับสารประกอบอะโรเมติกโดยมีกรดลิวอิสเช่นอะลูมิเนียมคลอไรด์ เป็นวิธีที่ดีที่สุดที่จะทำให้หมู่อัลคิลเกาะกับวงเบนซินได้ อิเล็กโทรไฟล์ในปฏิกิริยานี้คือ คาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion, R^+) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์กับกรดลิวอิส ปฏิกิริยานี้ค้นพบโดย Charles Friedel และ James M. Crafts จึงเรียกชื่อปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาฟรีเดิลคราฟท์อัลคิเลชัน (Friedel-Crafts alkylation) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

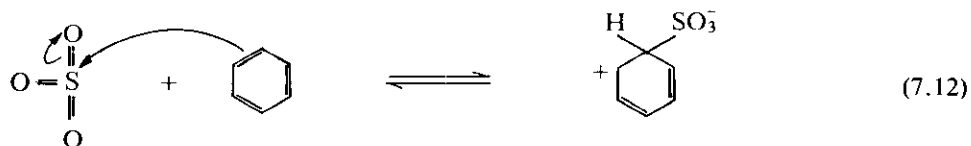
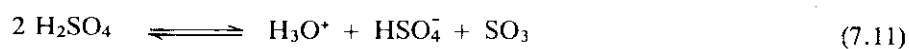


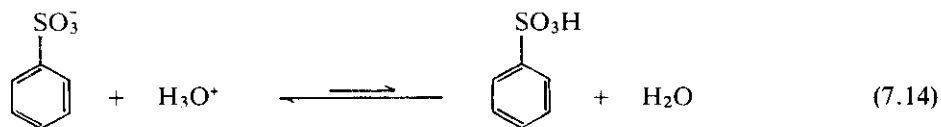
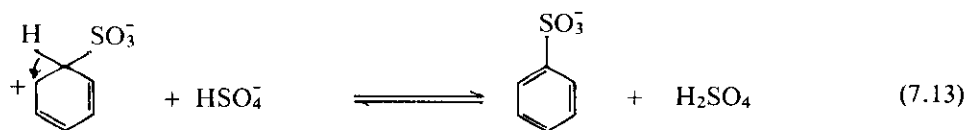


ถ้าคาร์โบเนียมไอออนไม่เสถียรพอที่จะเป็นอนุพลอิสระ อัลคิลคลอไรด์จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับอะลูมิเนียมคลอไรด์ และหมู่อัลคิลจะย้ายไปเกาะกับวงเบนซีนโดยไม่เป็นคาร์โบเนียมไอออนก่อน ดังสมการ 7.10



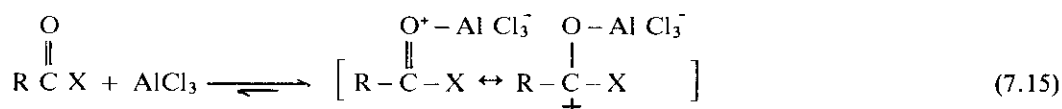
7.3.1.3 ปฏิริยาซัลโฟเนชัน ปฏิริยาซัลโฟเนชัน (sulfonation) เป็นปฏิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ที่ใช้ในปฏิริยานี้ได้จากกรดซัลฟิวริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์มากเกินพอ (fuming sulfuric acid) หรือได้จากกรดซัลฟิวริกซึ่งทำปฏิริยากันเองดังสมการ 7.11 ปฏิริยาซัลโฟเนชันมีขั้นตอนดังนี้

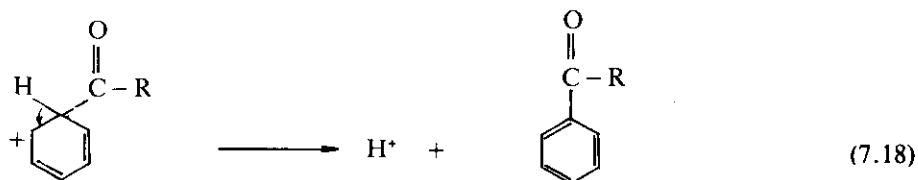
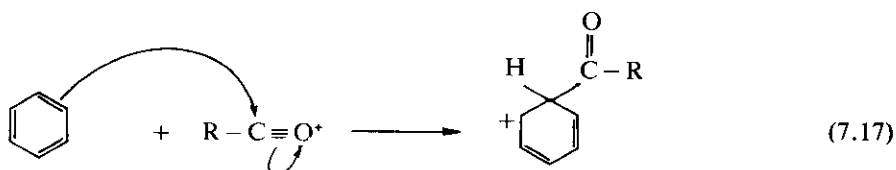
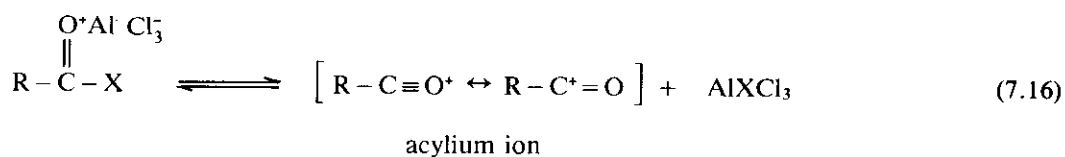




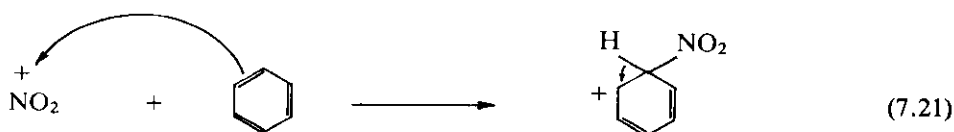
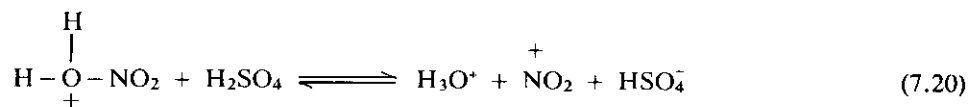
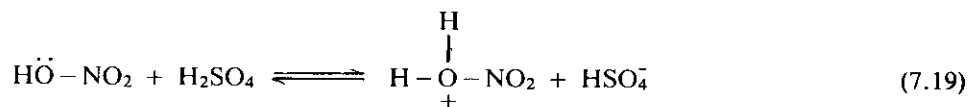
ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันทำการศึกษาทดลองได้ดังนี้ ใส่กรดซัลฟิวริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ มากเกินพอ 2 มล. ลงในหลอดทดลอง เติมน้ำมันลงไปหลอดทดลองที่ละหยด รอให้หยด แรกละลายก่อนแล้วจึงเติมหยดต่อไปจนครบ 10 หยด ถ้าเติมน้ำมันเร็วเกินไปจะเกิด diphenyl sulfone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) ซึ่งไม่ละลายน้ำ สังเกตการละลายและอุณหภูมิของสารละลาย ถ้า ไม่ละลายให้อุ่นในเครื่องอังน้ำ (70°C) ประมาณ 10 นาทีพร้อมทั้งเขย่าบ่อย ๆ หรือจนกระทั่ง ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้เย็น แล้วเทของผสมจากหลอดทดลองลงในน้ำเย็นจัด 15 มล.

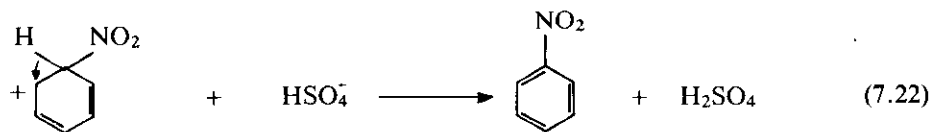
7.3.1.4 ปฏิกิริยาอะซิลเลชัน ปฏิกิริยาอะซิลเลชัน (acylation) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วย หมู่เอซิล (acyl, $\text{RCO}-$) หมู่เอซิลได้จากอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น เอซิลเฮไลด์ (acyl halide) กรดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) เป็นต้น หมู่คาร์บอนิลของอนุพันธ์ของกรดเป็นแบบส เฟียงพอที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับกรดลิวอิสเช่นอะลูมิเนียมคลอไรด์ ดังสมการ 7.15 สารประกอบเชิงซ้อนนี้จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับ acylium ion ดังสมการ 7.16 acylium ion จะทำ หน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์ในปฏิกิริยาแทนที่ดังสมการ 7.17 กลไกของปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่เอซิล มีดังนี้





7.3.1.5 ปฏิกิริยาไนเตรชัน ปฏิกิริยาไนเตรชัน (nitration) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไนโตร (NO_2^+) หมู่ไนโตรหรือ nitronium ion ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก กลไกของปฏิกิริยาไนเตรชันมีดังนี้

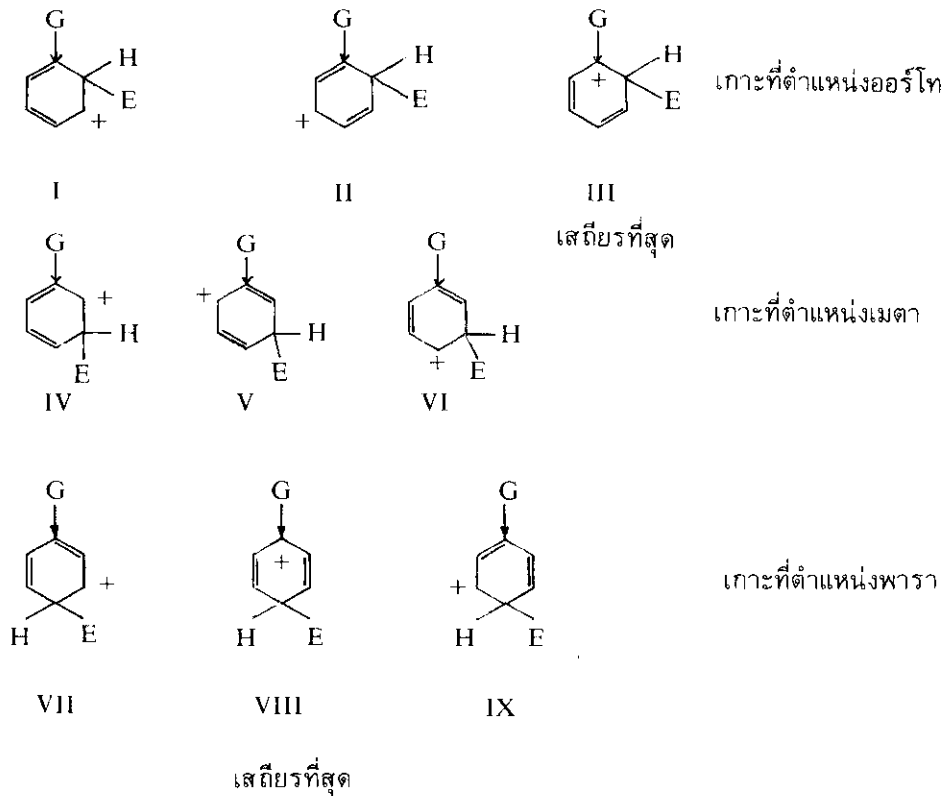




7.3.2 ปฏิกริยาแทนที่ในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติก อะตอมหรือหมู่อะตอม (G) ที่เกาะอยู่ก่อนในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกมีอิทธิพลต่อตำแหน่งที่อิเล็กโตรไฟล์ (E) ตัวใหม่จะเข้าเกาะในวงเบนซีน อะตอมหรือหมู่อะตอม (G) ที่เกาะอยู่ก่อนในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกจำแนกเป็นประเภทต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

7.3.2.1 หมู่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron releasing group) เป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ช่วยลดประจุบวกในวงเบนซีน ทำให้คาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดขึ้นใน transition state มีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ activation energy ลดลง ปฏิกริยาแทนที่ที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน จึงเกิดได้เร็วกว่าปฏิกริยาแทนที่ในเบนซีน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจึงมีชื่อว่า หมู่เพิ่มความว่องไว (activating group) คาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดจากอิเล็กโตรไฟล์ (E) ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพาราในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อน แสดงไว้ในแผนภาพ 7.2 หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะให้อิเล็กตรอนแก่คาร์บอนทุกอะตอมในวงเบนซีน แต่อะตอมของคาร์บอนที่ใกล้ที่สุดจะได้รับอิเล็กตรอนมากที่สุด ดังนั้นคาร์บอนเนียมไอออนหมายเลข III และ VIII จึงมีความเสถียรมากที่สุด จึงเป็นเหตุให้อิเล็กโตรไฟล์เกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพาราได้เร็วกว่าเกาะที่ตำแหน่งเมตา

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา แต่โดยทั่วไปแล้วอิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่จะไม่ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โท เพราะที่ตำแหน่งออร์โทมักจะเกิดการกระทบกัน (steric effect) ของกลุ่มอะตอมที่เกาะอยู่ติดกันในวงเบนซีน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนได้แก่ $-R$, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NHCOCH_3$, $-SH$, $-Ph$ เป็นต้น

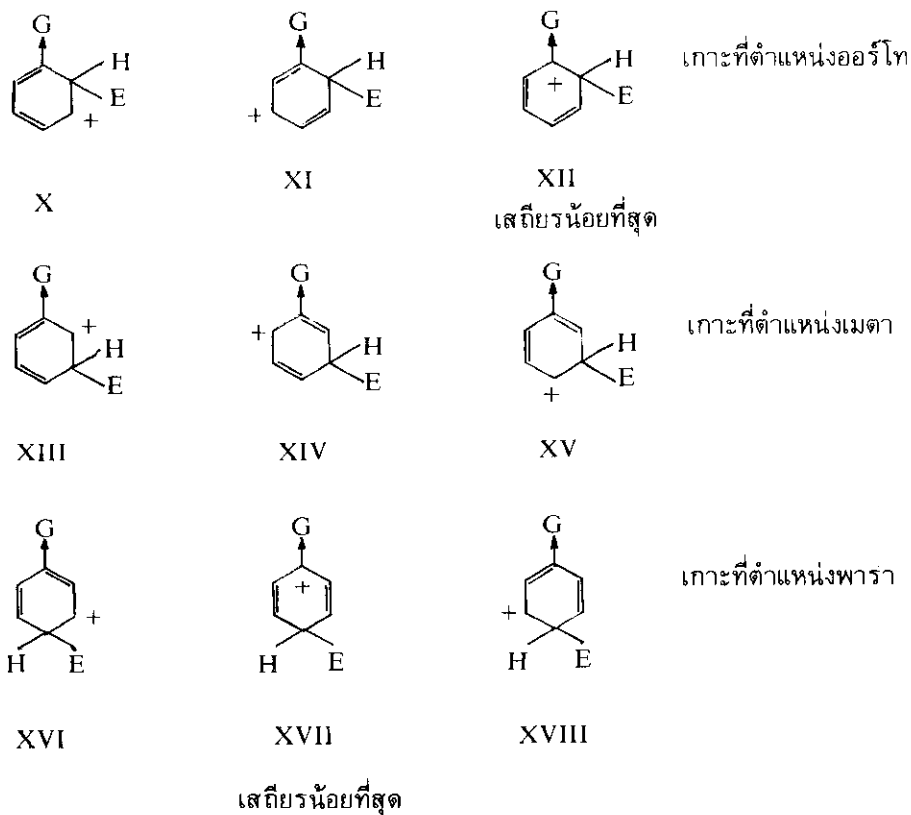


แผนภาพ 7.2 คาร์โบเนียมไอออนที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อน

7.3.2.2 หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group) เป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เพิ่มประจุบวกในวงเบนซีน ซึ่งทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นใน transition state มีความเสถียรน้อยลง มีผลทำให้ activation energy เพิ่มขึ้น ปฏิกริยาแทนที่ของสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ในวงเบนซีนก่อนจึงเกิดได้ช้ากว่าปฏิกริยาแทนที่ในเบนซีน หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจึงมีชื่อว่า หมู่ลดความว่องไว (deactivating group)

คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากอิเล็กโตรไฟล์ (E) ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพาราที่วงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (G) เกาะอยู่ก่อน แสดงไว้ในแผนภาพ 7.3 หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอนทุกอะตอมในวงเบนซีน แต่อะตอมของคาร์บอนที่อยู่ใกล้หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะถูกดึงอิเล็กตรอนมากที่สุด ดังนั้น คาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XII และหมายเลข XVII จึงมีความเสถียรน้อยที่สุด จึงทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โธมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข X และ XI คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะ

ของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งพาราจะมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XVI และ XVIII และคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งเมตาจะมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนถึงสามแบบคือ หมายเลข XIII, XIV และ XV และประจวบจะกระจายไปยังคาร์บอนได้ถึงสามอะตอม จึงทำให้การเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งเมตาเร็วกว่าการเกาะที่ตำแหน่งออร์โทหรือพารา เนื่องจากคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาแทนที่ในสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนมีความเสถียรน้อยกว่าคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาแทนที่ของเบนซีน จึงเป็นสาเหตุให้ปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาแทนที่ของเบนซีน



แผนภาพ 7.3 คาร์โบเนียมไอออนที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อน

จากเหตุผลข้างต้นจึงสรุปได้ว่า หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่มาเกาะที่ตำแหน่งเมตา หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนได้แก่ $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$,

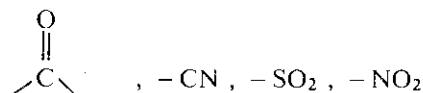
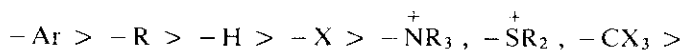
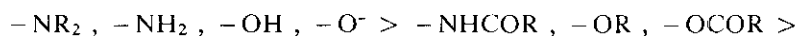
โครงสร้างของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XXI และหมายเลข XXVII มีประจุบวกอยู่ที่คาร์บอนที่ติดกับอะตอมของแฮโลเจน อะตอมของแฮโลเจนจะดึงอิเล็กตรอนโดยการเหนี่ยวนำมากที่สุดจากอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ติดกัน ดังนั้นโครงสร้างหมายเลข XXI และหมายเลข XXVII จะไม่เสถียร โครงสร้างที่แท้จริงของคาร์โบเนียมไอออนจึงไม่มีลักษณะของโครงสร้างหมายเลข XXI และ XXVII รวมอยู่ด้วย

เนื่องจากแฮโลเจนมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่สามคู่ สามารถให้คาร์บอนที่อยู่ติดกันใช้อิเล็กตรอนคู่หนึ่งร่วมกันได้โดยการเรโซแนนซ์ จะเห็นได้ว่าโครงสร้างหมายเลข XXII และหมายเลข XXIX นั้นทุกอะตอม (ยกเว้นอะตอมของไฮโดรเจน) มีจำนวนอิเล็กตรอนครบแปด (octet) ดังนั้นโครงสร้างหมายเลข XXII และหมายเลข XXIX จึงเป็นโครงสร้างที่เสถียร

เนื่องจากการเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพารา ต่างก็มีจำนวนโครงสร้างอย่างละสามแบบเท่ากัน แต่เนื่องจากการเรโซแนนซ์มีความสำคัญมากกว่าการเหนี่ยวนำ ดังนั้นคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โท และพาราจึงมีความเสถียรมากกว่าการเกาะที่ตำแหน่งเมตา จึงมีผลทำให้อิเล็กโตรไฟล์เกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพาราได้เร็วกว่าที่ตำแหน่งเมตา ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าแฮโลเจนในวงเบนซีนจะกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา

ในบรรดาหมู่อะตอมประเภทต่าง ๆ ที่เกาะอยู่ในวงเบนซีนซึ่งได้แก่ หมู่ที่ให้อิเล็กตรอน หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน และหมู่ธาตุแฮโลเจน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดใน transition state มีความเสถียรมากที่สุด ดังนั้นปฏิกิริยาแทนที่ในวงเบนซีนที่มีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนจะเกิดได้เร็วที่สุด ส่วนหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนจะทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดใน transition state มีความเสถียรน้อยที่สุด จึงทำให้ปฏิกิริยาแทนที่ในวงเบนซีนที่มีหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนจะเกิดได้ช้าที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกันในบรรดาหมู่อะตอมต่าง ๆ ที่ให้อิเล็กตรอน ปฏิกิริยาแทนที่จะเกิดในอัตราเร็วไม่เท่ากัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความสามารถในการช่วยรักษาเสถียรภาพของคาร์โบเนียมไอออนได้ดีมากน้อยเพียงใด ในทำนองเดียวกันในบรรดาหมู่อะตอมต่าง ๆ ที่ดึงอิเล็กตรอนนั้นจะมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาแทนที่ไม่เท่ากันซึ่งขึ้นอยู่กับความเสถียรของคาร์โบเนียมไอออนว่ามีมากน้อยเพียงใด กล่าวคือ ถ้าถูกดึงอิเล็กตรอนมากกว่าก็จะเสถียรน้อยกว่า ทำให้เกิดปฏิกิริยาช้ากว่า เป็นต้น เมื่อนำหมู่อะตอมต่าง ๆ ทั้งหมดซึ่งได้แก่หมู่ที่ให้อิเล็กตรอน หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน และหมู่ธาตุแฮโลเจนมาเปรียบเทียบอัตราเร็ว

ของปฏิกิริยาแทนที่แล้ว จะเขียนเรียงอัตราเร็วของปฏิกิริยาแทนที่จากเร็วไปหาช้าได้ดังนี้



การทดลองที่ 2 ปฏิกิริยาไนเตรชันในคลอโรเบนซีน

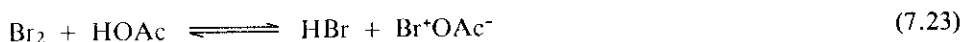
วิธีทำ ผสมกรดไนตริกเข้มข้น 4 มล. กับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 4 มล. อย่างระมัดระวังในขวดรูปกรวยขนาด 125 มล. แล้วแช่ขวดลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำผสมน้ำแข็งบรรจุอยู่ เพื่อให้สารละลายของกรดมีอุณหภูมิลดลงจนเท่ากับอุณหภูมิห้องหรือเย็นกว่าเล็กน้อย (ประมาณ 20-25 °ซ) เติมคลอโรเบนซีนที่ละหยดและเขย่าทุกครั้งหลังจากที่หยดจนครบ 1.5 มล. (1.6 กรัม) ถ้าสารละลายเริ่มร้อนขึ้น ให้รีบแช่ขวดในน้ำผสมน้ำแข็งจนอุณหภูมิลดลงเกือบถึงอุณหภูมิล้างก่อนที่จะเติมคลอโรเบนซีนต่อไปอีก เมื่อเติมคลอโรเบนซีนหมดแล้ว เขย่าขวดให้สารละลายทำปฏิกิริยาต่อไปที่อุณหภูมิ 20 - 25° ซ เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์

เทสารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มล. ที่มีน้ำแข็งทุบเป็นก้อนเล็ก ๆ จำนวน 25 กรัม บรรจุอยู่ คนจนกระทั่งน้ำแข็งละลายหมดแล้วนำไปกรองโดยวิธีการกรองตุ้ดโดยใช้กรวยบุกเนอร์ขนาดเล็กหรือกรวยเฮอริช (Hirsch funnel) ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นจัดจำนวนเล็กน้อย นำไปตกผลึกอีกครั้งหนึ่งโดยใช้เอทานอล (ประมาณ 5 มล.) เป็นตัวทำละลาย ตั้งทิ้งไว้จะมีผลึกเกิดขึ้น หลังจากที่ได้กรองเอาผลึกไว้และตั้งทิ้งไว้ให้ผลึกแห้งดีแล้ว นำผลึกไปชั่งเพื่อคำนวณหาร้อยละของผลผลิตและหาจุดหลอมเหลว (*m*-chloronitrobenzene มีจุดหลอมเหลว 44° ซ *o*-chloronitrobenzene มีจุดหลอมเหลว 32.5° ซ และ *p*-chloronitrobenzene มีจุดหลอมเหลว 83° ซ)

หมายเหตุ น้ำแข็งทุบ 25 กรัม เท่ากับปริมาตร 40 มล. โดยประมาณ

การทดลองที่ 3 การเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันในสารประกอบอะโรเมติก

อิเล็กโทรไฟล์ในปฏิกิริยาโบรมิเนชันอาจอยู่ในรูปของโมเลกุลหรือรูปของไอออน ในการทดลองนี้อิเล็กโทรไฟล์จะอยู่ในรูปของไอออนซึ่งเรียกว่า โบรมเนียมไอออน (bromonium ion, Br⁺) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของโบรมีนและกรดอะซิติก ดังสมการ 7.23



สารประกอบอะโรเมติกที่จะใช้ทดสอบคือ acetanilide เบนซีน คลอโรเบนซีน *p*-hydroxybenzoic acid ฟีนอล และโทลูอิน

วิธีทำ นำหลอดทดลองมา 7 หลอด ใส่สารละลายของสารประกอบอะโรเมติกตามรายชื่อข้างต้นที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ในสารละลายของกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 90% ลงในหลอดทดลองหลอดละหนึ่งอย่าง ๆ ละ 2 มล. ใส่สารละลายของโบรมีนจำนวน 12 มล. ที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ในสารละลายของกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น 90% ลงในหลอดทดลองที่เจ็ด นำหลอดทดลองทั้งหมดที่บรรจุสารละลายต่าง ๆ อยู่ในเครื่องอ่างน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 35 °ซ เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้สารละลายในหลอดทดลองมีอุณหภูมิประมาณ 35 °ซ

เติมสารละลายโบรมีนจากหลอดทดลองที่เจ็ดลงในหลอดทดลองทั้งหมดที่มีสารละลายของสารประกอบอะโรเมติกหลอดละ 2 มล. คนสารละลายให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว บันทึกเวลาที่เริ่มปฏิกิริยา คือเมื่อเติมโบรมีนลงในหลอดทดลอง แล้วสังเกตการฟอกสีของสารละลาย บันทึกเวลาที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดเมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นไม่มีสีหรือสีเหลืองอ่อน บางปฏิกิริยาอาจเกิดช้ามาก จัดอันดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาที่เร็วที่สุดไปหาปฏิกิริยาที่ช้าที่สุด

ข้อควรระวัง เบนซีนและสารประกอบอะโรเมติกเป็นสารมีพิษจัดอยู่ในประเภทสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง จึงควรใช้สารเหล่านี้ด้วยความระมัดระวัง อย่าให้สารเหล่านี้หกรดผิวหนังหรือสูดดมสารเหล่านี้เข้าไปมาก ๆ ทางที่ดีควรทำการทดลองในตู้ควัน

คำถามบทที่ 7

7.1 จงบอกชื่อสารเคมีและวิธีสังเกตเพื่อบอกความแตกต่างของสารประกอบแต่ละคู่ต่อไปนี้

7.1.1 เบนซีนและไซโคลเฮกเซน

7.1.2 เบนซีนและไซโคลเฮกซีน

7.1.3 โทลูอีนและ styrene

7.1.4 เบนซีนและ styrene

7.2 จงเขียนสมการเคมีแสดงการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้โดยเริ่มจากเบนซีน

7.2.1 *p*-chloronitrobenzene

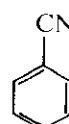
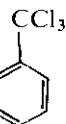
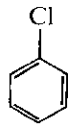
7.2.2 *m*-chloronitrobenzene

7.2.3 *p*-nitrophenol

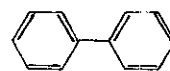
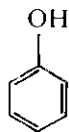
7.2.4 *p*-chloroacetanilide

7.3 จงเรียงลำดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันที่มีต่อสารประกอบอะโรมาติกต่อไปนี้จากเร็วที่สุดไปช้าที่สุด

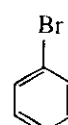
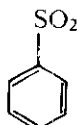
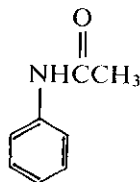
7.3.1



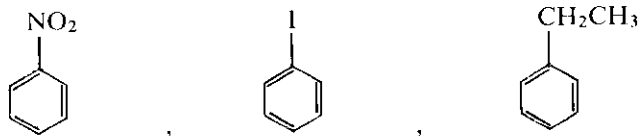
7.3.2



7.3.3



7.3.4



7.4 จงเขียนชื่อและสูตรโครงสร้างของอิเล็กโทรไฟล์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้

7.4.1 ไนเตรชัน

7.4.2 ฮัลโฟเนชัน

7.4.3 Friedel-Crafts Alkylation

7.4.4 Friedel-Crafts Acylation

7.5 จงเขียนชื่อและโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์อินทรีย์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาโมโนไนเตรชัน (mononitration) ต่อสารประกอบต่อไปนี้

7.5.1 โบรมเบนซีน

7.5.2 โทลูอิน

7.5.3 aniline

7.5.4 ไนโตรเบนซีน

7.6 จงเติมเครื่องหมาย + ลงในช่องที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น และเติมเครื่องหมาย - ในช่องที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเมื่อทดสอบสารประกอบอะโรเมติกด้วยสารละลายต่อไปนี้

สารประกอบ	Br ₂ /CCl ₄ ในที่มืด	Br ₂ /CCl ₄ ในที่มิแสง	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	สารละลาย ของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
เอทิลเบนซีน
ไวนิลเบนซีน
phenylacetylene

แบบรายงานการทดลองบทที่ 7

เบนซีนและสารประกอบอะโรเมติก

ผู้เขียนรายงาน..... รหัส.....

ผู้ร่วมงาน..... รหัส.....

วันที่ทำการทดลอง..... กลุ่มที่.....

การทดลองที่ 1 ความสามารถในการละลาย

สารประกอบ	น้ำ	เมทิลีนคลอไรด์	เอทานอล
เบนซีน

การทดลองที่ 2 ปฏิกริยาในเตรนซ์ของกลอโรเบนซีน

สีของผลิตภัณฑ์หลังจากการตกผลึกซ้ำแล้ว
 น้ำหนักของผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ที่เตรียมได้จากการทดลอง =กรัม
 ปริมาณของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้ = มล.
 = โมล
 ปริมาณของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้ = มล.
 = โมล
 ปริมาณของกลอโรเบนซีนที่ใช้ = กรัม
 = $\frac{\text{จำนวนกรัม}}{\text{น.น.โมลเอกุล}}$ = โมล

ดังนั้นสารกำหนดปริมาณ (limiting reagent) คือ

∴ ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่ควรเตรียมได้ตามทฤษฎี = โมล

= กรัม

∴ อัตราร้อยละของผลผลิต = $\frac{\text{จำนวนกรัมที่ได้จากการทดลอง}}{\text{จำนวนกรัมที่ควรได้ตามทฤษฎี}} \times 100$

= × 100

= %

จุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ = °ซ

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้คือ

สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น :

.....

การทดลองที่ 3 การเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันในสารประกอบอะโรเมติก

สารประกอบ	สารละลายของโบรมีน	
	เวลาที่ใช้ในการฟอกสี (นาที)	อันดับอัตราเร็ว ของปฏิกิริยา
acetanilide
เบนซีน
คลอโรเบนซีน
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid
ฟีนอล
โทลูอิน

สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาโบรมิเนชันที่เกิดขึ้น :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

หมายเหตุ ในการจัดอันดับอัตราเร็วของปฏิกิริยา ให้ปฏิกิริยาที่เกิดเร็วที่สุดเป็นหมายเลข 1 ปฏิกิริยาที่ช้าลงถัดมาเป็นหมายเลข 2, 3,..... ตามลำดับ

ตอบคำถาม

.....

.....

.....



