

บทที่ 7

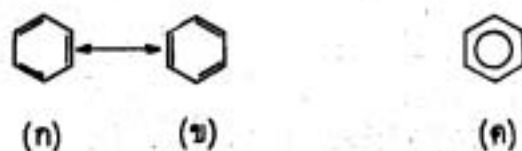
เบนซีนและสารประกอบอะโรเมติก

7.1 ความหมาย

สารประกอบอะโรเมติกมีสมบัติดังนี้

1. ลักษณะโมเลกุลเป็นวงแบน
2. มีจำนวนพายอิเล็กตรอนในวงเท่ากับ $4n+2$ (Huckel's rule) เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มบวกใด ๆ 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 พายอิเล็กตรอนในวงเบนซีนมีทั้งหมดหกพายอิเล็กตรอนซึ่งเท่ากับที่คำนวณได้จากสูตร $4n+2$ เมื่อ $n=1$ พันธะคู่ทั้งสามสลับกับพันธะเดี่ยวโมเลกุลของเบนซีนเขียนได้สองแบบดังแผนภาพ 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

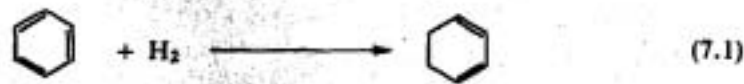
วิธีทำ ใส่ น้ำ 1 มล. ลงในหลอดทดลอง หยดเบนซีนลงไป 3 หยด เขย่า สังเกตว่าสารทั้งสองชนิดละลายเป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่

ทำการทดลองซ้ำโดยใช้เมทิลีนคลอไรด์และเอทานอลแทนน้ำตามลำดับ

7.3 สมบัติทางเคมี

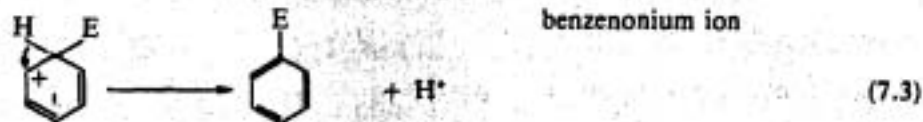
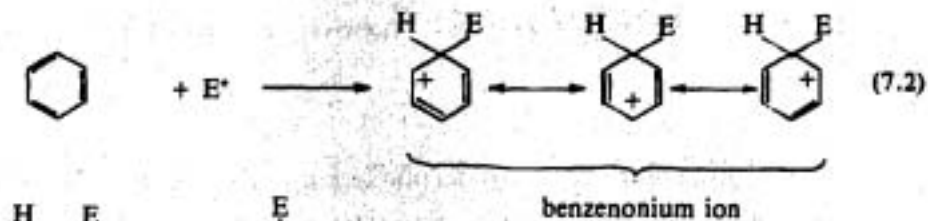
โมเลกุลของเบนซีนมีกลุ่มหมอกของพายอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงอยู่ด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล กลุ่มพายอิเล็กตรอนนี้ไม่ถูกนิวเคลียสดึงไว้มากเหมือนซิกมาอิเล็กตรอน จึงมีอิสระและเป็นที่ต้องการของสารที่ชอบอิเล็กตรอนซึ่งก็คืออิเล็กโทรไฟล์

ถึงแม้ว่าเบนซีนจะมีพันธะคู่ แต่เบนซีนไม่ทำปฏิกิริยาการเพิ่มดังเช่นอัลคีน เพราะปฏิกิริยาการเพิ่มจะเปลี่ยนเบนซีนเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรน้อยกว่าโดยไปทำลายความเสถียรเนื่องจากเรโซแนนซ์ของวงเบนซีน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเพิ่มโดยใช้ไฮโดรเจน (hydrogenation) ต้องการพลังงาน 5.8 กิโลแคลอรีเพื่อเปลี่ยนเบนซีนให้เป็นไซโคลเฮกซาไดอิน (cyclohexadiene) ซึ่งหมายความว่าเบนซีนต้องสูญเสียความเสถียรเนื่องจากเรโซแนนซ์ไป



5.6 กิโลแคลอรี ปฏิกริยาการเพิ่มโดยใช้สารละลายต่าง ๆ เช่น โบรมีนในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ โฟทอสเซียมเปอร์แมงกานेटที่เจือจางและเป็นกลาง ซึ่งเกิดได้คืออัลคีนและอัลไคน์ จะไม่แสดงปฏิกริยาการเพิ่มต่อเบนซีน เบนซีนจะทำปฏิกริยาแทนที่เพราะจะได้คงสภาพวงเบนซีนที่เสถียรไว้ได้

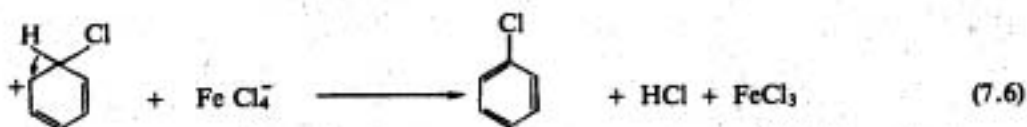
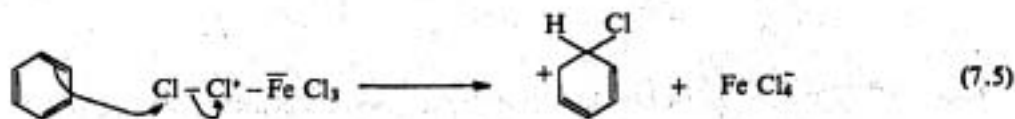
7.3.1 ปฏิกริยาแทนที่ในเบนซีน ปฏิกริยาแทนที่ในเบนซีนจะเป็นการแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนในวงเบนซีนโดยอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เป็นอิเล็กโตรไฟล์ (E⁺) ซึ่งมีขั้นตอนโดยทั่วไปดังนี้



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

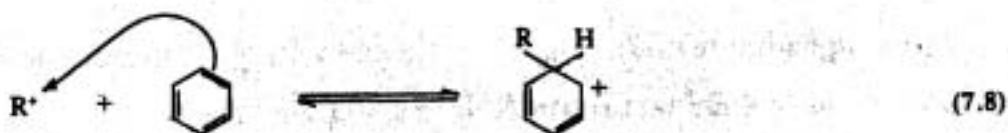
ปฏิกริยาแทนที่ในวงเบนซีนด้วยอิเล็กโตรไฟล์มีหลายชนิดดังต่อไปนี้

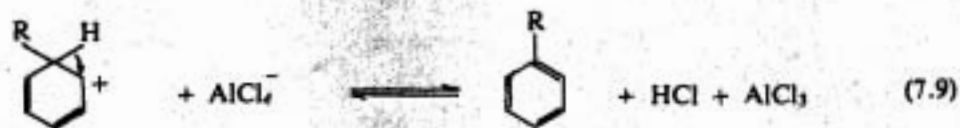
7.3.1.1 ปฏิกริยาเฮโลเจเนชัน ปฏิกริยาเฮโลเจเนชันเป็นปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่ฮาโลเจน (Cl, Br, I) ซึ่งมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกริยาโดยใช้คลอรีนเป็นตัวอย่างดังนี้



ปฏิกิริยาฮัลโลเจนเนชันต้องมีการคลิวอิส (Lewis acid) เช่นเฟร์ริกคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

7.8.1.2 ปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันเป็นปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์กับสารประกอบอะโรมาติกโดยมีการคลิวอิสเช่นอะลูมิเนียมคลอไรด์ เป็นวิธีที่ดีที่สุดที่จะทำให้หมู่อัลคิลเกาะกับวงเบนซินได้ อเล็กโทรไฟล์ในปฏิกิริยานี้คือ คาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion, R^+) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์กับกรคลิวอิส ปฏิกิริยานี้ค้นพบโดย Charles Friedel และ James M. Crafts จึงเรียกชื่อปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาฟรีเดลคราฟท์อัลคิลเลชัน (Friedel-Crafts alkylation) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

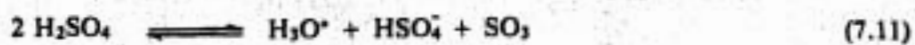


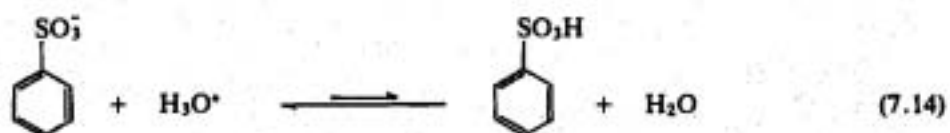
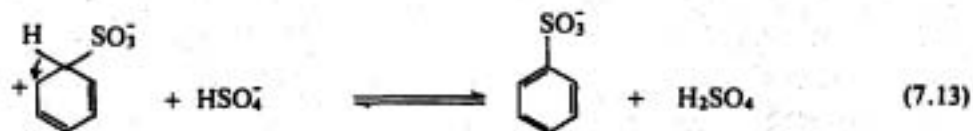


ถ้าคาร์โบเนียมไอออนไม่เสถียรพอที่จะเป็นอนุพลอิสระ อัลคิลคลอไรด์จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับอะลูมิเนียมคลอไรด์ และหมู่อัลคิลจะย้ายไปเกาะกับวงเบนซีนโดยไม่เป็นคาร์โบเนียมไอออนก่อน ดังสมการ 7.10



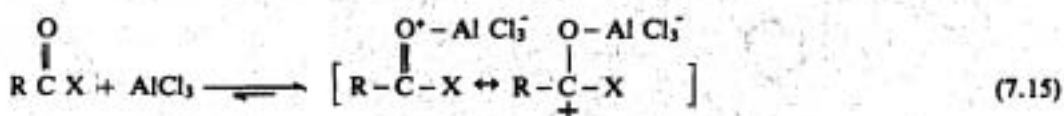
7.8.1.3 ปฏิกริยาซัลโฟเนชัน ปฏิกริยาซัลโฟเนชัน (sulfonation) เป็นปฏิกริยาการแทนที่ด้วยหมู่ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกริยานี้ได้จากการดัดซัลฟิวริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์มากเกินไป (fuming sulfuric acid) หรือได้จากการดัดซัลฟิวริกซึ่งทำปฏิกริยากันเองดังสมการ 7.11 ปฏิกริยาซัลโฟเนชันมีขั้นตอนดังนี้

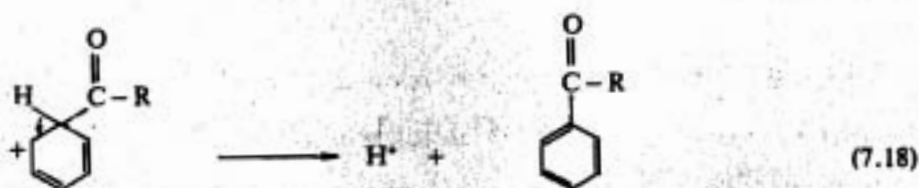
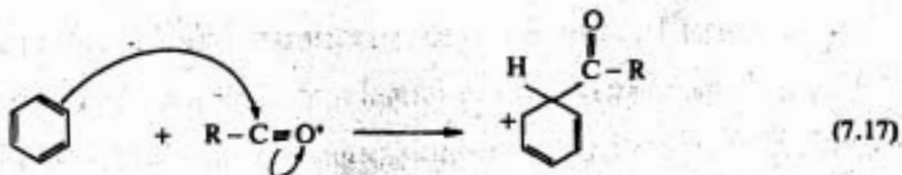
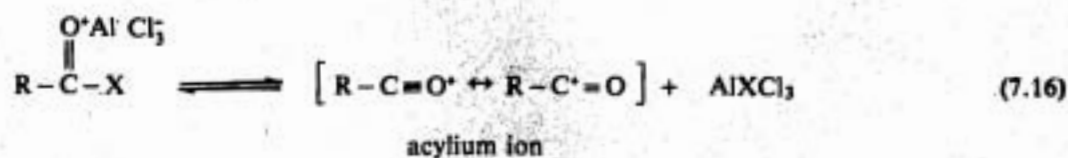




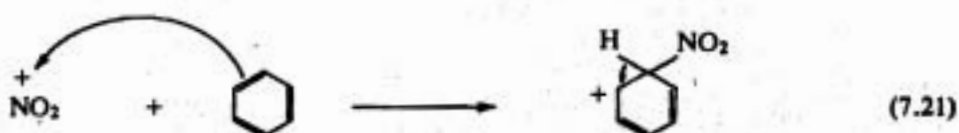
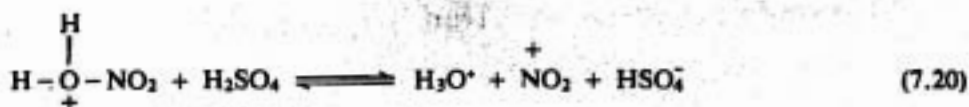
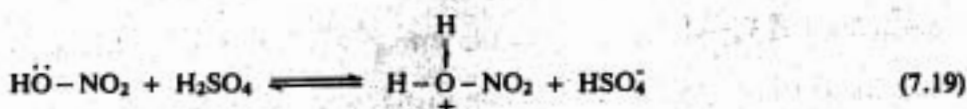
ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันทำการศึกษาทดลองได้ดังนี้ ใส่กรดซัลฟิวริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์มากเกินพอ 2 มล. ลงในหลอดทดลอง เติมน้ำมันลงไปหลอดทดลองที่ละหยด รอให้หยดแรกละลายก่อนแล้วจึงเติมหยดต่อไปจนครบ 10 หยด ถ้าเติมน้ำมันเร็วเกินไปจะเกิด diphenyl sulfone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) ซึ่งไม่ละลายน้ำ สังเกตการละลายและอุณหภูมิของสารละลาย ถ้าไม่ละลายให้อุ่นในเครื่องอังน้ำ (70°C) ประมาณ 10 นาทีพร้อมทั้งเขย่าบ่อย ๆ หรือจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้เย็น แล้วเทของผสมจากหลอดทดลองลงในน้ำเย็นจัด 15 มล.

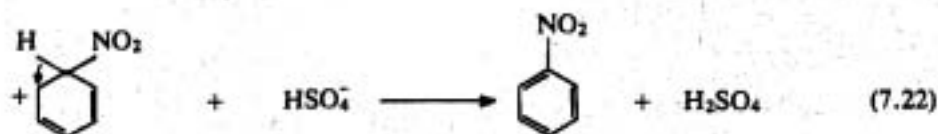
7.8.1.4 ปฏิกิริยาอะซิเลชัน ปฏิกิริยาอะซิเลชัน (acylation) เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่เอซิล (acyl, $\text{RCO}-$) หมู่เอซิลได้จากอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น เอซิลเฮไลด์ (acyl halide) กรดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) เป็นต้น หมู่คาร์บอนิลของอนุพันธ์ของกรดเป็นเบสเพียงพอที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับกรดลิวอิสเช่นอะลูมิเนียมคลอไรด์ ดังสมการ 7.15 สารประกอบเชิงซ้อนนี้จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับ acylium ion ดังสมการ 7.16 acylium ion จะทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์ในปฏิกิริยาแทนที่ดังสมการ 7.17 กลไกของปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่เอซิลมีดังนี้





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

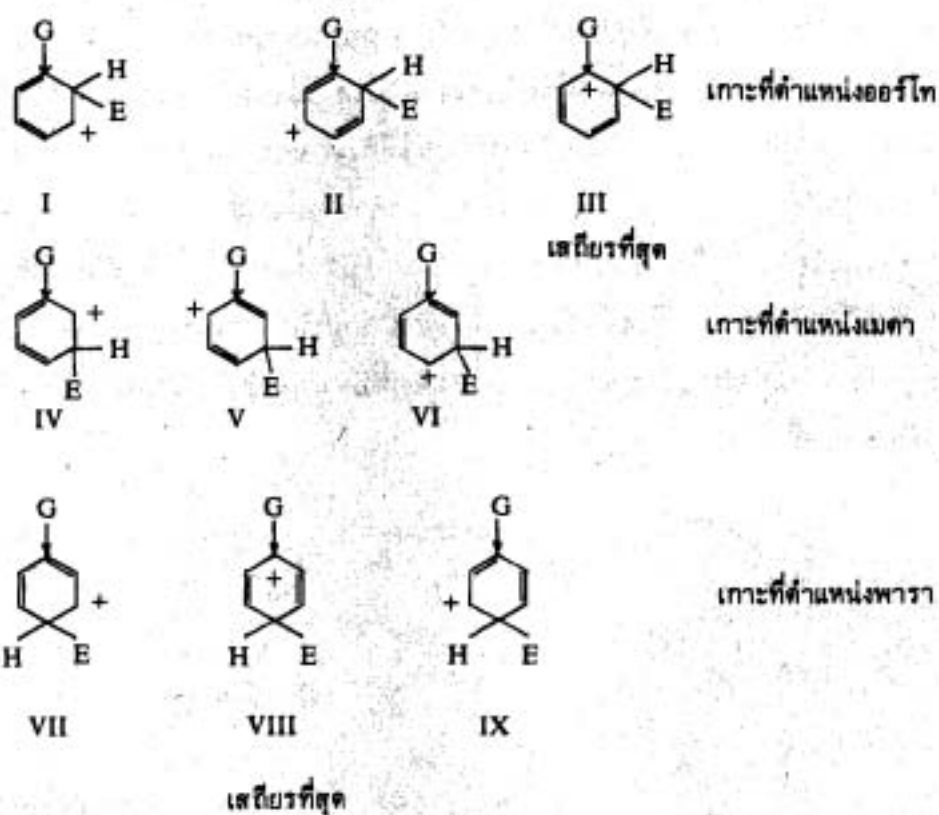




7.3.2 ปฏิกริยาแทนที่ในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติก อะตอมหรือหมู่อะตอม (G) ที่เกาะอยู่ก่อนในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกมีอิทธิพลต่อตำแหน่งที่อิเล็กโตรไฟล์ (E) ตัวใหม่จะเข้าเกาะในวงเบนซีน อะตอมหรือหมู่อะตอม (G) ที่เกาะอยู่ก่อนในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกจำแนกเป็นประเภทต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

7.3.2.1 หมู่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron releasing group) เป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ช่วยลดประจุบวกในวงเบนซีน ทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นใน transition state มีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ activation energy ลดลง ปฏิกริยาแทนที่ที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจึงเกิดได้เร็วกว่าปฏิกริยาแทนที่ในเบนซีน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจึงมีชื่อว่า หมู่เพิ่มความว่องไว (activating group) คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากอิเล็กโตรไฟล์ (E) ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โทเมตา และพาราในวงเบนซีนของสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อนแสดงไว้ในแผนภาพ 7.2 หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะให้อิเล็กตรอนแก่คาร์บอนทุกอะตอมในวงเบนซีน แต่อะตอมของคาร์บอนที่ใกล้ที่สุดจะได้รับอิเล็กตรอนมากที่สุด ดังนั้นคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข III และ VIII จึงมีความเสถียรมากที่สุด จึงเป็นเหตุให้อิเล็กโตรไฟล์เกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพาราได้เร็วกว่าเกาะที่ตำแหน่งเมตา

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนจะกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา แต่โดยทั่วไปแล้วอิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่จะไม่ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โท เพราะที่ตำแหน่งออร์โทมักจะเกิดการกระทบกัน (steric effect) ของกลุ่มอะตอมที่เกาะอยู่ติดกันในวงเบนซีน หมู่ที่ให้อิเล็กตรอนได้แก่ $-\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{Ph}$ เป็นต้น

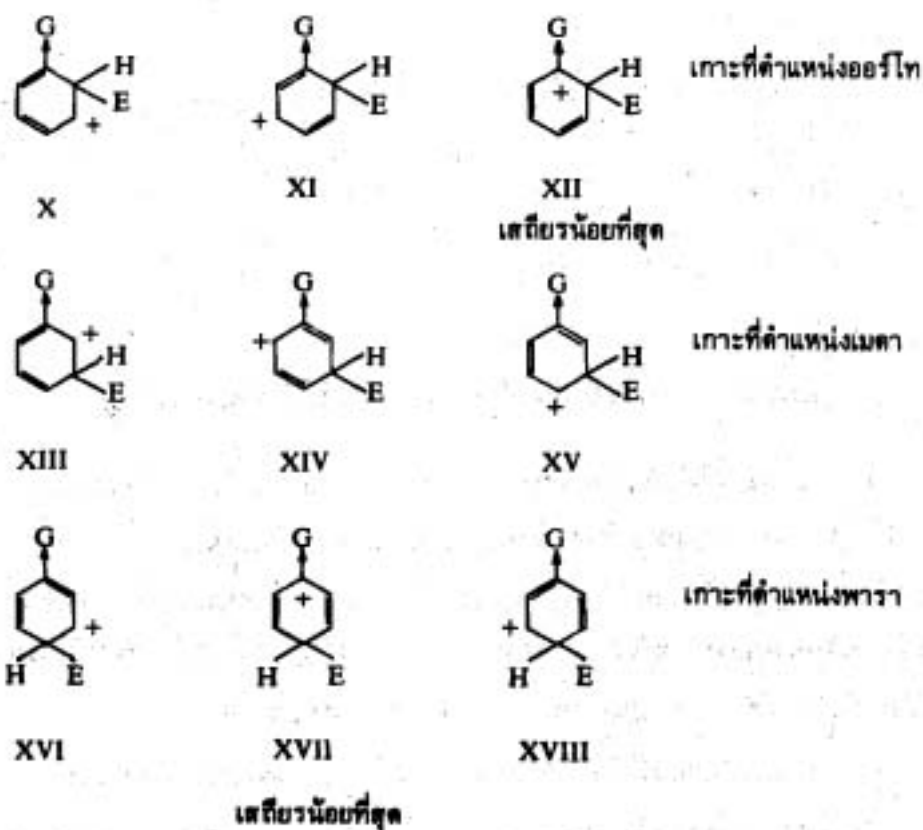


แผนภาพ 7.2 คาร์โบเนียมไอออนที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อน

7.3.2.2 หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group) เป็นอะตอมหรือหมู่อะตอมที่เพิ่มประจุบวกในวงเบนซิน ซึ่งทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นใน transition state มีความเสถียรน้อยลง ผลทำให้ activation energy เพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ในวงเบนซินก่อนจึงเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาแทนที่ในเบนซิน หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจึงมีชื่อว่า หมู่ลดความว่องไว (deactivating group)

คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากอิเล็กโทรไฟล์ (E) ไปเกาะที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพาราที่วงเบนซินของสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (G) เกาะอยู่ก่อน แสดงไว้ในแผนภาพ 7.3 หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอนทุกอะตอมในวงเบนซิน แต่อะตอมของคาร์บอนที่อยู่ใกล้หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะถูกดึงอิเล็กตรอนมากที่สุด ดังนั้น คาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XII และหมายเลข XVII จึงมีความเสถียรน้อยที่สุด จึงทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โธมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข X และ XI คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะ

ของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งพาราจะมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XVI และ XVIII และคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งเมตาจะมีลักษณะที่เป็นลูกผสมของคาร์โบเนียมไอออนถึงสามแบบคือ หมายเลข XIII, XIV และ XV และประจุบวกจะกระจายไปยังคาร์บอนได้ถึงสามอะตอม จึงทำให้การเกาะของอิเล็กโตรไฟล์ที่ตำแหน่งเมตาเร็วกว่าการเกาะที่ตำแหน่งออร์โทหรือพารา เนื่องจากคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาแทนที่ในสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนมีความเสถียรน้อยกว่าคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาแทนที่ของเบนซีน จึงเป็นสาเหตุให้ปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกิดช้ากว่าปฏิกิริยาแทนที่ของเบนซีน



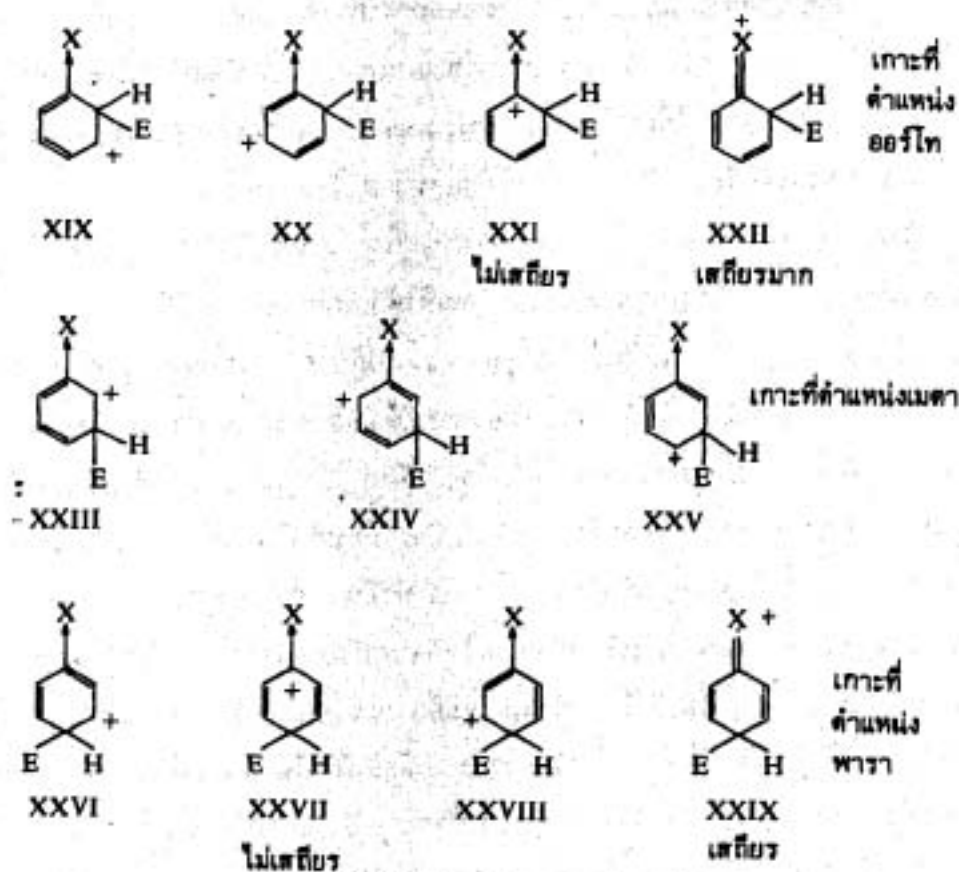
แผนภาพ 7.8 คาร์โบเนียมไอออนที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ก่อน

จากเหตุผลข้างต้นจึงสรุปได้ว่า หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์ส่วนใหญ่มาเกาะที่ตำแหน่งเมตา หมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนได้แก่ $-NO_2$, $-CHO$, $-CO_2H$, $-CO_2R$,

-SO₃H, -SO₂Cl, -COCH₃, -CN, -CCl₃, -NH₂⁺, -NR₃⁺ เป็นต้น

7.3.2.3 หมู่ธาตุแฮโลเจน แฮโลเจนมีพฤติกรรมในปฏิกิริยาแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ ในวงเบนซินแตกต่างไปจากที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 7.3.2.1 และ 7.3.2.2 กล่าวคือแฮโลเจนจัดอยู่ในหมู่ที่ลดความว่องไวแต่ให้อิเล็กโตรไฟล์มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา เนื่องจากหมู่ที่ลดความว่องไวคือหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน และอะตอมหรือหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กโตรไฟล์มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพาราคือหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน ดังนั้นแสดงว่าแฮโลเจนเป็นทั้งหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนและให้อิเล็กตรอนในเวลาเดียวกัน เนื่องจากแฮโลเจนดึงอิเล็กตรอนโดยการเหนี่ยวนำ (induction) และให้อิเล็กตรอนโดยการเรโซแนนซ์ การดึงและการให้ความแรงใกล้เคียงกัน ผลลัพธ์จึงปรากฏออกมาจากทั้งสองแบบ

คาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดจากอิเล็กโตรไฟล์ไปเกาะในวงเบนซินที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพาราของแฮโลเบนซิน (halobenzene) แสดงไว้ในแผนภาพ 7.4



แผนภาพ 7.4 คาร์บอนเนียมไอออนที่มีหมู่ธาตุแฮโลเจนเกาะอยู่ก่อน

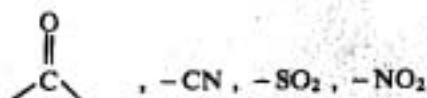
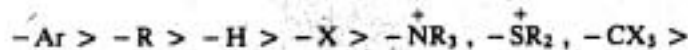
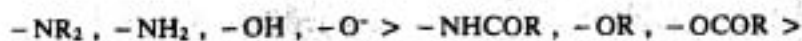
โครงสร้างของคาร์โบเนียมไอออนหมายเลข XXI และหมายเลข XXVII มีประจุบวกอยู่ที่คาร์บอนที่ติดกับอะตอมของแฮโลเจน อะตอมของแฮโลเจนจะดึงอิเล็กตรอนโดยการเหนี่ยวนำมากที่สุดจากอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ติดกัน ดังนั้นโครงสร้างหมายเลข XXI และหมายเลข XXVII จะไม่เสถียร โครงสร้างที่แท้จริงของคาร์โบเนียมไอออนจึงไม่มีลักษณะของโครงสร้างหมายเลข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

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

เนื่องจากการเกาะของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โท เมตา และพารา ต่างก็มีจำนวนโครงสร้างอย่างละสามแบบเท่ากัน แต่เนื่องจากการเรโซแนนซ์มีความสำคัญมากกว่าการเหนี่ยวนำ ดังนั้นคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดจากการเกาะของอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โท และพาราจึงมีความเสถียรมากกว่าการเกาะที่ตำแหน่งเมตา จึงมีผลทำให้อิเล็กโทรไฟล์เกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพาราได้เร็วกว่าที่ตำแหน่งเมตา ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าแฮโลเจนในวงเบนซีนจะกำหนดให้อิเล็กโทรไฟล์มาเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา

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

ของปฏิกิริยาแทนที่แล้ว จะเขียนเรียงอัตราเร็วของปฏิกิริยาแทนที่จากเร็วไปหาช้าได้ดังนี้



การทดลองที่ 2 ปฏิกิริยาไนเตรชันไนคลอโรเบนซีน

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

เทสารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มล. ที่มีน้ำแข็งทุบเป็นก้อนเล็ก ๆ จำนวน 25 กรัม บรรจุอยู่ คนจนกระทั่งน้ำแข็งละลายหมดแล้วนำไปกรองโดยวิธีกรองดูดโดยใช้กรวยบุกเนอร์ขนาดเล็กหรือกรวยเฮอริช (Hirsch funnel) ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็นจัดจำนวนเล็กน้อย นำไปคกผลิตภัณฑ์หนึ่งโดยใช้เอทานอล (ประมาณ 5 มล.) เป็นตัวทำละลาย ตั้งทิ้งไว้จะมีผลึกเกิดขึ้น หลังจากทำการกรองเอาผลึกไว้และตั้งทิ้งไว้ให้ผลึกแห้งดีแล้ว 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 8 การเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันในสารประกอบอะโรมาติก

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



สารประกอบอะโรมาติกที่จะใช้ทดสอบคือ acetanilide เบนซีน คลอโรเบนซีน *p*-hydroxybenzoic acid ฟีนอล และไทลูอิน

วิธีทำ นำหลอดทดลองมา 7 หลอด ใส่สารละลายของสารประกอบอะโรมาติกตามรายชื่อข้างต้นที่มีความเข้มข้น 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

เติมสารละลายโบรมีนจากหลอดทดลองที่เจ็ดลงในหลอดทดลองทั้งหมดที่มีสารละลายของสารประกอบอะโรมาติกหลอดละ 2 มล. คนสารละลายให้เข้ากันด้วยแท่งแก้ว บันทึกเวลาที่เริ่มปฏิกิริยาเมื่อเติมโบรมีนลงในหลอดทดลอง แล้วสังเกตการฟอกสีของสารละลาย บันทึกเวลาที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดเมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นไม่มีสีหรือสีเหลืองอ่อน บางปฏิกิริยาอาจเกิดช้ามาก จัดอันดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาที่เร็วที่สุดไปหาปฏิกิริยาที่ช้าที่สุด

ข้อควรระวัง เบนซีนและสารประกอบอะโรมาติกเป็นสารมีพิษจัดอยู่ในประเภทสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง จึงควรใช้สารเหล่านี้ด้วยความระมัดระวัง อย่าให้สารเหล่านี้หกรดผิวหนังหรือสูดดมสารเหล่านี้เข้าไปมาก ๆ ทางที่ดีควรทำการทดลองในตู้ควัน

คำถามบทที่ 7

7.1 จงบอกชื่อสารเคมีและวิธีสังเกตเพื่อบอกความแตกต่างของสารประกอบแต่ละคู่ต่อไปนี้

7.1.1 เบนซีนและไซโคลเฮกเซน

7.1.2 เบนซีนและไซโคลเฮกซีน

7.1.3 โทลูอินและ styrene

7.1.4 เบนซีนและ styrene

7.2 จงเขียนสมการเคมีแสดงการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้โดยเริ่มจากเบนซีน

7.2.1 *p*-chloronitrobenzene

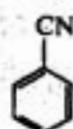
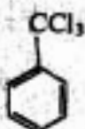
7.2.2 *m*-chloronitrobenzene

7.2.3 *p*-nitrophenol

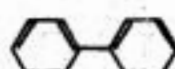
7.2.4 *p*-chloroacetanilide

7.3 จงเรียงลำดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันที่มีต่อสารประกอบอะโรมาติกต่อไปนี้จากเร็วที่สุดไปช้าที่สุด

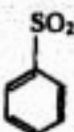
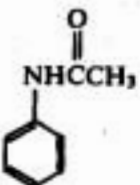
7.3.1



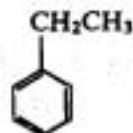
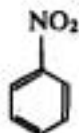
7.3.2



7.3.3



7.3.4



7.4 จงเขียนชื่อและสูตรโครงสร้างของอิเล็กโทรไฟล์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้

7.4.1 ไนเตรชัน

7.4.2 ซัลโฟเนชัน

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 - ในช่องที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเมื่อทดสอบสารประกอบอะโรมาติกด้วยสารละลายต่อไปนี้

สารประกอบ	Br ₂ /CCl ₄ ในที่มืด	Br ₂ /CCl ₄ ในที่มีแสง	Ag(NH ₃) ₂	สารละลาย ของโพธิ์เจอร์
เอทิลเบนซีน
ไวนิลเบนซีน
phenylacetylene

แบบรายงานการทดลองบทที่ 7 เบนซีนและสารประกอบอะโรเมติก

ผู้เขียนรายงาน..... รหัส.....
 ผู้ร่วมงาน..... รหัส.....
 วันที่ทำการทดลอง..... กลุ่มที่.....

การทดลองที่ 1 ความสามารถในการละลาย

สารประกอบ	น้ำ	เมทิลีนคลอไรด์	เอทานอล
เบนซีน

การทดลองที่ 2 ปฏิกริยาในเตรนซ์ของคลอโรเบนซีน

สีของผลิตภัณฑ์จากการตกผลึกซ้ำแล้ว
 น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการทดลอง = กรัม
 ปริมาณของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้ = มล.
 = โมล
 ปริมาณของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้ = มล.
 = โมล
 ปริมาณของคลอโรเบนซีนที่ใช้ = กรัม
 = $\frac{\text{จำนวนกรัม}}{\text{น.น.โมลเอกุล}}$ = โมล
 ดังนั้นสารกำหนดปริมาณ (limiting reagent) คือ
 \therefore ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่ควรเตรียมได้ตามทฤษฎี = โมล
 = กรัม
 \therefore อัตราร้อยละของผลผลิต = $\frac{\text{จำนวนกรัมที่ได้จากการทดลอง}}{\text{จำนวนกรัมที่ควรได้ตามทฤษฎี}} \times 100$
 = $\times 100$
 = %
 จุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ = °ซ

จุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์
 ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้คือ
 สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น :

การทดลองที่ 3 การเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาโบรมิเนชันในสารประกอบอะโรมาติก

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

.....

.....

.....
