01403221-59

สารประกอบแอโรมาติก

(Aromatic compounds)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

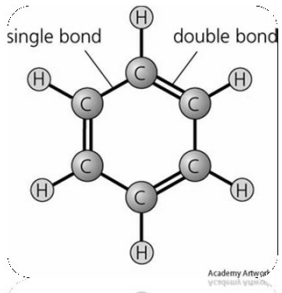
เนื้อหา

1. เบนซีน : อธิบายผลการทดลองเกี่ยวกับเบนซีนด้วยโครงสร้างเรโซแนนซ์
2. ลักษณะของสารประกอบแอโรมาติกตาม Hückel's rule
3. การเรียกชื่อสาร
4. สมบัติของสารและการเตรียม
5. ปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยา
6. ผลของ substituent site ต่อปฏิกิริยาการแทนที่
7. ปฏิกิริยาที่ alkyl group ของ alkyl benzene

เบนซีน Benzene

สูตรโมเลกุล : C_6H_6

โครงสร้างเริ่มแรกซึ่งถูกเสนอโดย
August Kekule's :
อะตอม C ต่อกันเป็นวงยึดด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่
หรือ 1,3,6-cyclohexatriene



www.yourdictionary.com/ ahd/b/b0194200.html

อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองหลายๆ อย่าง ทำให้เชื่อว่าโครงสร้างที่ถูกเสนอนี้ไม่ถูกต้อง

เบนซีน Benzene

การทดลองและผลการวิเคราะห์ข้อมูล

X-Ray Diffraction: ความยาวพันธะระหว่าง C ในเบนซีนเท่ากันหมด คือ 1.39 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างพันธะเดี่ยว (1.54 Å) และพันธะคู่ (1.34 Å)

Hydrogenation ของเบนซีน: ความร้อนของปฏิกิริยาจะต่ำกว่าที่คาดไว้ การเติม H_2 ลงแต่ละพันธะ C=C มีพลังงานเกี่ยวข้อง 28.6 kcal/mol ดังนั้น ถ้าเบนซีนมีโครงสร้างเป็น 1,3,5-cyclohexatriene แล้ว การเติม H_2 เพื่อให้ได้ cyclohexane ควรคายพลังงาน 85.8 kcal/mol

อย่างไรก็ตาม **benzene + $3H_2$ ⟶ ⬡ + 49.6 kcal/mol**

แสดงว่า เบนซีน มีพลังงานต่ำกว่าที่คาดถึง 36.2 kcal/mol

เบนซีน Benzene

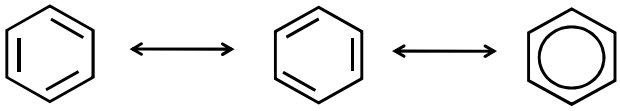
โครงสร้างเรโซแนนซ์

สรุปโครงสร้าง Benzene จากการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง :

1. ความยาวพันธะระหว่าง C มีค่าเดียวและอยู่ระหว่าง C-C กับ C=C
2. มีความเสถียรกว่าที่คาดไว้ 36.2 kcal/mol (พลังงานเรโซแนนซ์)

สาเหตุ : เกิดการไม่ประจำที่ (delocalization) ของ π-electrons

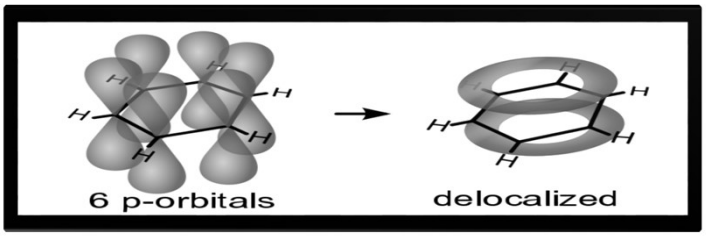
Delocalization ของ π-electrons ทำให้เขียนสูตรโครงสร้างได้มากกว่า 1 แบบ หรือทำให้เกิดปรากฏการณ์ "เรโซแนนซ์"



ลักษณะของสารประกอบแอโรมาติกตาม Hückel's rule

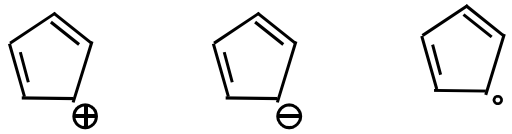
1. มีโครงสร้างเป็นวง และทุกอะตอมในโมเลกุลอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. คาร์บอนแต่ละอะตอมในโมเลกุลในวงมี p-orbital $\Rightarrow$ sp^2-orbital
3. มีการซ้อนทับของ p-orbital แบบต่อเนื่อง $\Rightarrow$ delocalization
4. จำนวน π e^- = 4n +2 เมื่อ n = 0, 1, 2, 3, ...

ตัวอย่าง

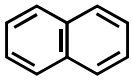


*สารประกอบที่เป็นไปตาม Hückel'rule แต่ไม่เป็นวง $\Rightarrow$ conjugated compound

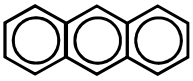
ตัวอย่าง จงหาจำนวน π e^- ของสารต่อไปนี้ และเป็นสารประกอบแอโรมาติกหรือไม่



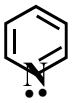
cyclooctatetraene



naphthalene

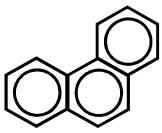


anathacene



pyridine

triazine

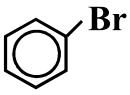


phenanthrene

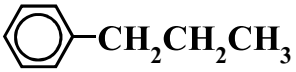
การเรียกชื่อ

1. Monosubstituted benzenes

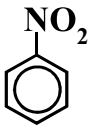
1.1 มีหมู่แทนที่ ไฮโดรเจน 1 หมู่ ไม่ต้องบอกตำแหน่งหมู่แทนที่ เรียกชื่อหมู่แทนที่นำหน้า ลงท้ายด้วย เบนซีน



bromobenzene



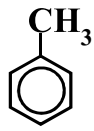
n-propylbenzene



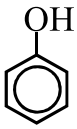
nitrobenzene

การเรียกชื่อ

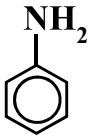
1.2 Monosubstituted benzenes บางตัวที่พบมาก อาจเรียกชื่อทั่วไป



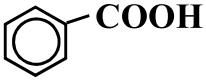
Toluene



Phenol

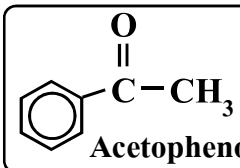


Aniline

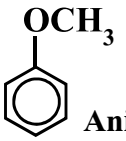


Benzoic acid

Benzene sulfonic acid



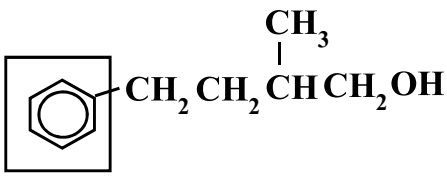
Acetophenone



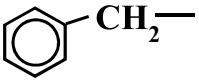
Anisole

การเรียกชื่อ

1.3 เมื่อเบนซีนเป็นส่วนหนึ่งของโมเลกุล หรือเป็นหมู่แทนที่ไฮโดรเจนในโมเลกุลอื่น จะเรียกว่า -phenyl



2- methyl-4-phenyl-1-butanol



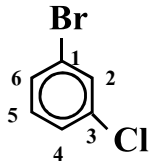
Benzyl group

การเรียกชื่อ

2. Disubstituted benzenes

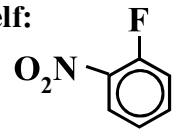
เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ แทนไฮโดรเจน 2 หมู่ ต้องบอกตำแหน่งการแทนที่

2.1 ใช้ตัวเลขบอกตำแหน่ง



1-bromo-3-chlorobenzene

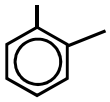
Test your self:



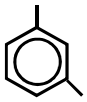
.....

การเรียกชื่อ

2.2 บอกตำแหน่งด้วย ortho-, meta-, para-



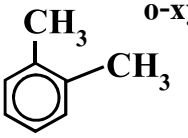
ตำแหน่ง 1,2 ใช้ ortho- หรือ o



ตำแหน่ง 1,3 ใช้ meta- หรือ m

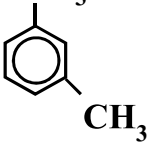
ตำแหน่ง 1,4 ใช้ para- หรือ p

o-xylene



(1,2-dimethylbenzene)

m-xylene



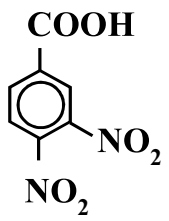
(1,3-dimethylbenzene)

Test yourself:

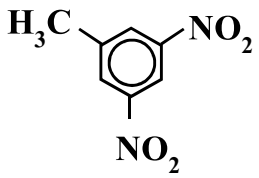
การเรียกชื่อ

3. Polysubstituted benzenes

เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ขึ้นไป บอกตำแหน่งด้วยตัวเลข



3,4-dinitrobenzoic acid



3,5-dinitrotoluene

สมบัติของแอโรมาติก

1. โครงสร้างหลักเป็นวงเบนซีน
2. ส่วนใหญ่เป็นสารมีกลิ่น
3. เกิดปฏิกิริยาแทนที่มากกว่าปฏิกิริยาการเพิ่ม

การเตรียม

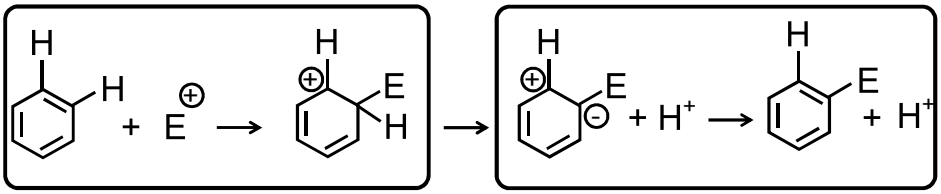
- น้ำมันจากธรรมชาติ
- น้ำมันจากเมล็ดอัลมอนด์
- กรดเบนโซอิก จาก gum benzoin

ประเภทปฏิกิริยา : Electrophilic Substitution

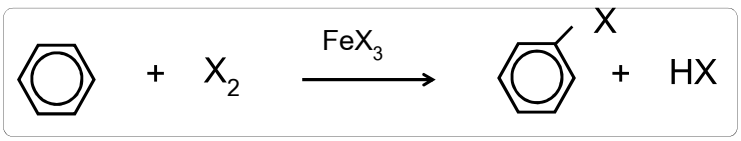
สารแอโรมาติก มีการกระจายของ π e^- รอบๆ วงแหวน ทำให้มีความหนาแน่นของ e^- จึงพร้อมจะเกิดปฏิกิริยากับ electrophile

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

1. เกิด electrophile → 2. electrophile เข้ารวมกับเบนซีน ได้ arenium ion → 3. เกิดการขจัดออก



Electrophilic Substitution : Halogenation



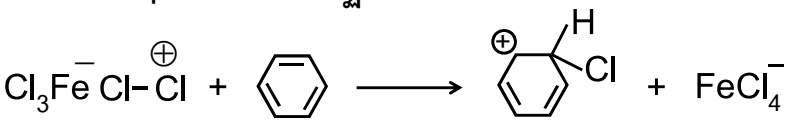
X = Cl, Br

กลไกการเกิดปฏิกิริยา

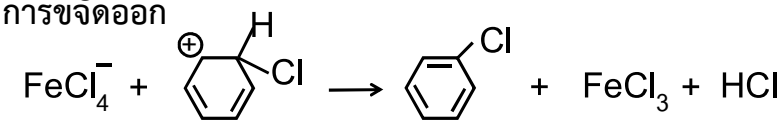
1. เกิด electrophile

$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl_3\overset{-}{Fe}\,Cl{-}\overset{\oplus}{Cl}$

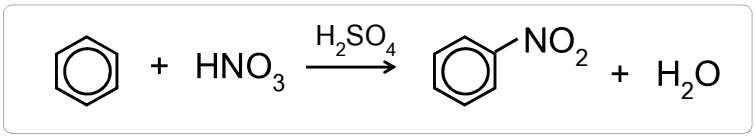
2. electrophile เข้าทำปฏิกิริยากับเบนซีนเกิด arenium ion



3. เกิดการขจัดออก

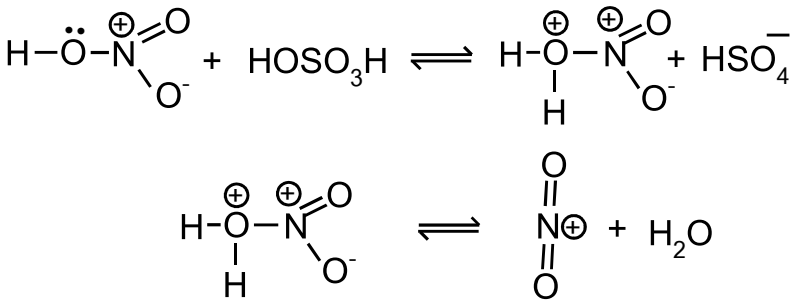


Electrophilic Substitution : Nitration



กลไกการเกิดปฏิกิริยา

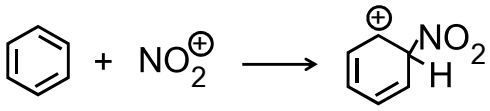
1. การเกิด electrophile



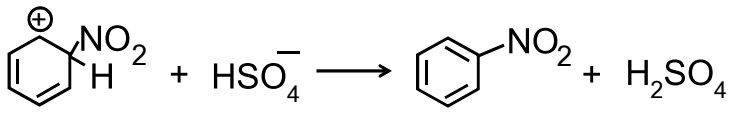
Electrophilic Substitution : Nitration

กลไกการเกิดปฏิกิริยา (ต่อ)

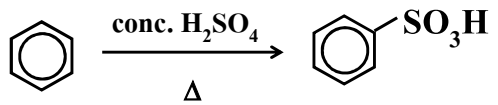
2. electrophile เข้ารวมกับ เบนซีน



3. ขจัด H^+ ออกจาก arenium ion

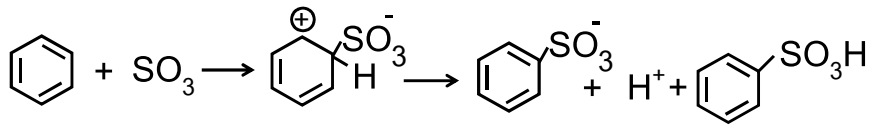


Electrophilic Substitution : Sulfonation

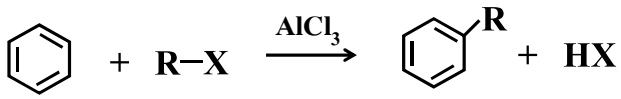


Benzene sulfonic acid

กลไกการเกิดปฏิกิริยา



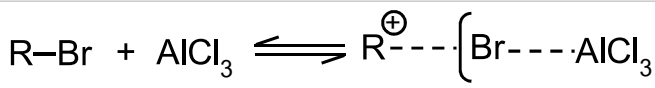
Electrophilic Substitution : Friedel-Crafts Alkylation

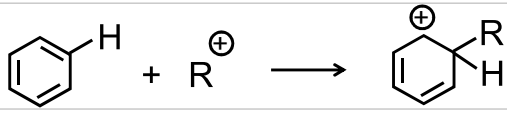


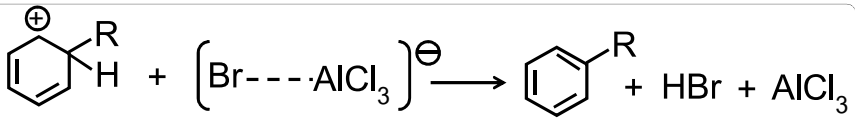
R= alkyl group

X = Cl, Br

กลไกการเกิดปฏิกิริยา

1. 

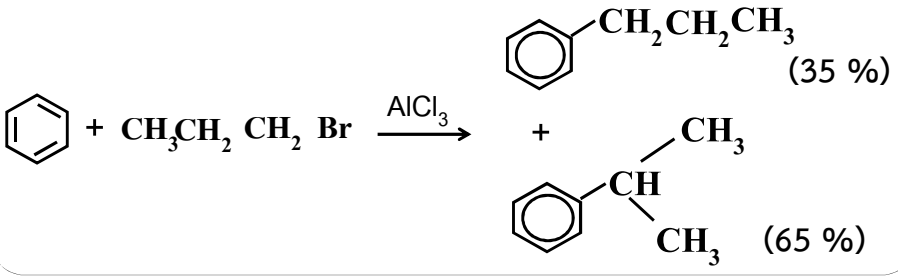
2. 

3. 

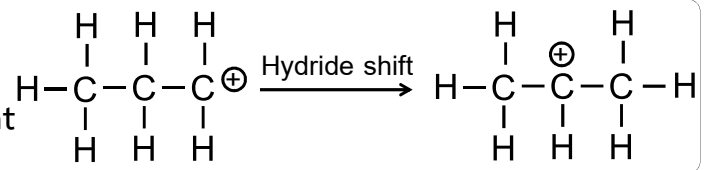
Electrophilic Substitution : Friedel-Crafts Alkylation

ข้อจำกัด

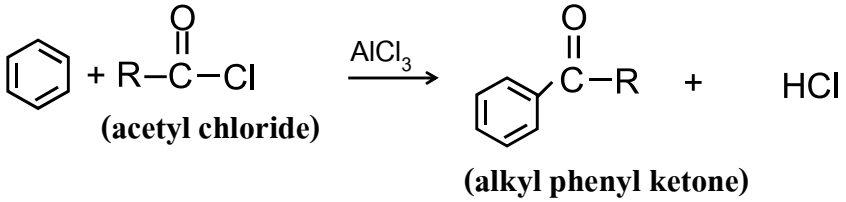
Carbocation (R^+) จะเกิดการจัดตัวใหม่ เพื่อให้ได้ R^+ ที่เสถียรกว่า (ความเสถียรของ carbocation : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$)



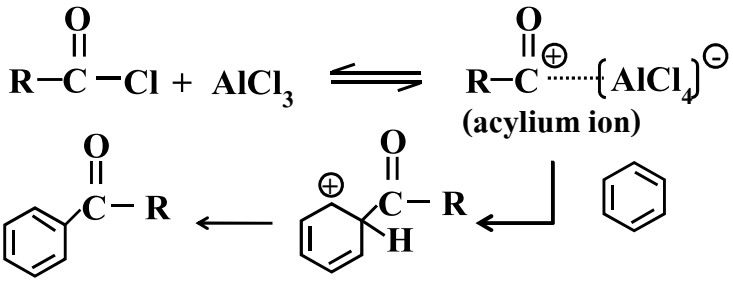
Carbocation Rearrangement



Electrophilic Substitution : Friedel-Crafts Acylation



กลไกการเกิดปฏิกิริยา



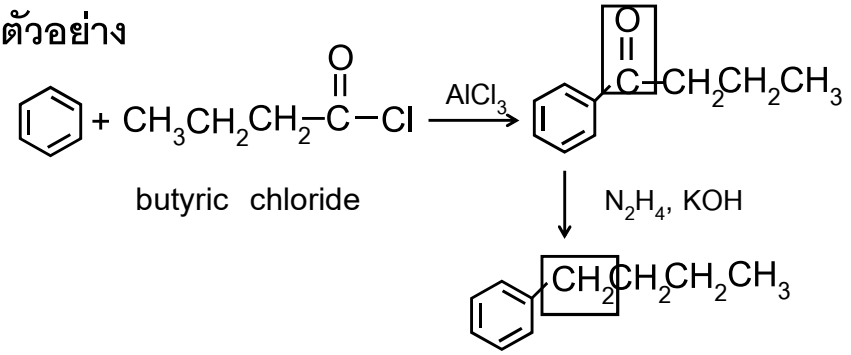
Electrophilic Substitution : Friedel-Crafts Acylation

ประโยชน์

Acylium ion ไม่เกิด carbocation rearrangement จึงเหมาะกับการสังเคราะห์ที่ต้องการให้หมู่ alkyl ใน alkyl benzene เป็นโซ่ตรง

alkyl phenyl ketone ⇒ alkyl benzene ทำได้โดยปฏิกิริยารีดักชัน

ตัวอย่าง



ผลของหมู่แทนที่ที่วงเบนซีนต่อการเกิดปฏิกิริยา Electrophilic substitution

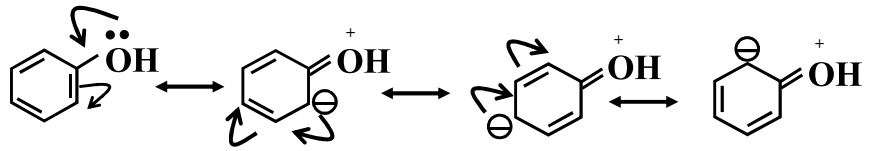
อนุพันธ์ของเบนซีนสามารถเกิดปฏิกิริยา electrophilic substitution ได้อีก โดยสามารถแบ่งประเภทหมู่แทนที่ ที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาได้เป็น 3 ประเภท คือ Activating Group, Deactivating Group และ Halogen โดยแต่ละประเภท จะมีผลต่อ

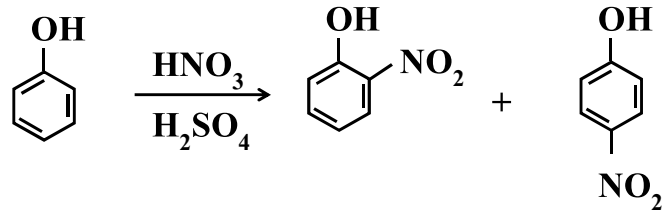
1. อัตราเร็วของปฏิกิริยาแทนที่ (Reactivity)
2. ตำแหน่งของคาร์บอนที่จะเกิดปฏิกิริยาแทนที่ (Orientation)

ผลของหมู่แทนที่ที่วงเบนซีนต่อการเกิดปฏิกิริยา Electrophilic substitution

Activating Group : $-NH_2$, -OH , $-CH_3$, $-OCH_3$, -OR

ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่า benzene และเกิดการแทนที่ที่ตำแหน่ง ortho/para

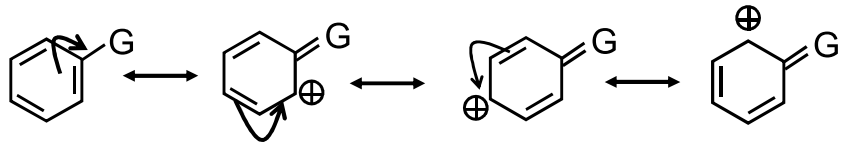


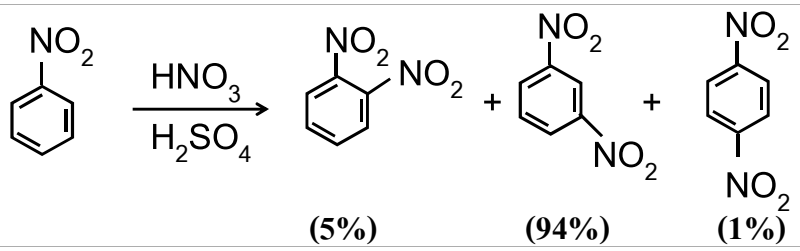


ผลของหมู่แทนที่ที่วงเบนซีนต่อการเกิดปฏิกิริยา Electrophilic substitution

Deactivating Group : $-NO_2$, $-CF_3$, $-SO_3H$

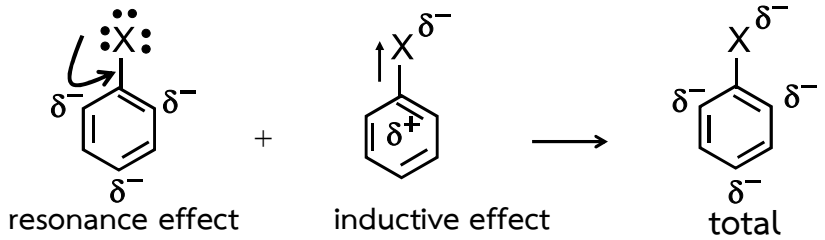
เกิดฏิกิริยาเกิดช้ากว่า เบนซีน และเกิดการแทนที่ที่ตำแหน่ง meta

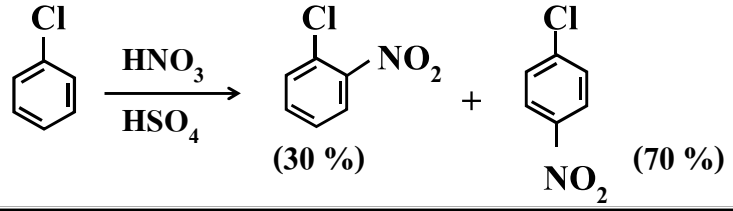




ผลของหมู่แทนที่ที่วงเบนซีนต่อการเกิดปฏิกิริยา Electrophilic substitution

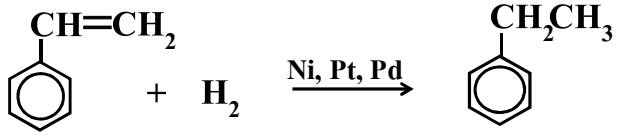
Halogen : deactivating group (by inductive effect) but ortho / para direction (by resonance effect)



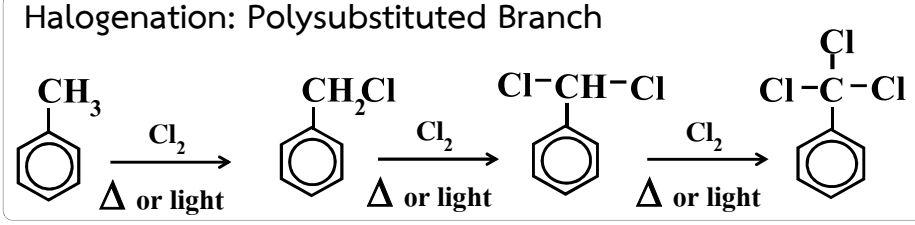


ปฏิกิริยาที่ alkyl group ของ alkyl benzene

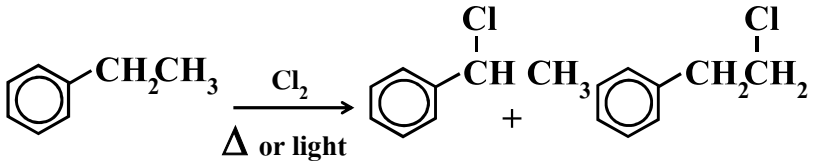
Hydrogenation

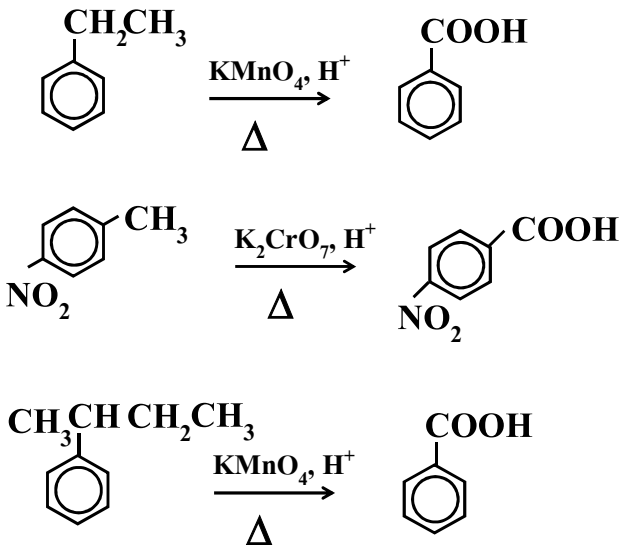


Halogenation: Polysubstituted Branch



Halogenation: major & minor products ($3^o > 2^o > 1^o$)



ปฏิกิริยาที่ alkyl group ของ alkyl benzene

Oxidation