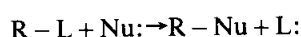


### 3.1 บทนำ

ปฏิกิริยาแทนที่ (substitution reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือหมู่ของอะตอมอื่น ดังสมการทั่วไป

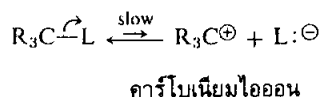


เมื่อ L เป็น leaving group และ Nu: เป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ซึ่งอาจจะเป็นไอออนหรือโมเลกุล ตัวอย่างเช่น  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HO^-$ ,  $CN^-$ ,  $H_2O$  และ  $NH_3$  เป็นต้น ปฏิกิริยาแทนที่อาจเกิดที่คาร์บอนอะตอมชนิดอิ่มตัว (saturated carbon atom) หรือคาร์บอนอะตอมชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated carbon atom) ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะปฏิกิริยาแทนที่ที่คาร์บอนอะตอมชนิดอิ่มตัว

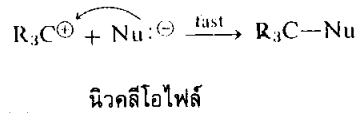
ปฏิกิริยาแทนที่ชนิดนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic substitution reaction,  $S_N$ ) อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทตามกลไกของปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  (Substitution, Nucleophilic, uni-molecular) และปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  (Substitution, Nucleophilic, bimolecular) กลไกของปฏิกิริยาแทนที่ทั้ง 2 ประเภทนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของหมู่อัลคิล ชนิดของ leaving group และชนิดของนิวคลีโอไฟล์เป็นสำคัญ

กลไกของปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  มีขั้นตอนการเกิดดังนี้

ขั้นที่ 1 การหลุดออกของ leaving group พร้อมอิเล็กตรอน 1 คู่ ได้คาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion)



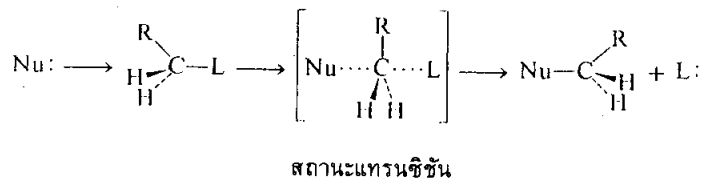
ขั้นที่ 2 การที่นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนียมไอออน



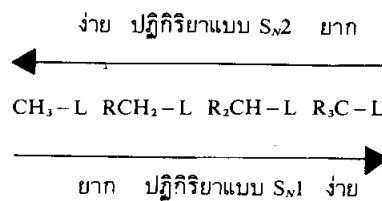
โดยปกตินิวคลีโอไฟล์จะมีความเข้มข้นมากกว่า L:- ดังนั้นปฏิกิริยาผันกลับในขั้นที่ 1 จึงเกิดน้อยมาก

ปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 เป็นปฏิกิริยาแทนที่ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงตัวเดียว (R<sub>3</sub>C-L) และไม่ขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของนิวคลีโอไฟล์

กลไกของปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 นิวคลีโอไฟล์จะเข้าแทนที่ทางด้านหลังของ leaving group ทำให้พันธะ C-L เกิดแตกออกขณะที่มีการสร้างพันธะ C-Nu ขึ้นใหม่ที่สถานะแทรนซิชัน (transition state)



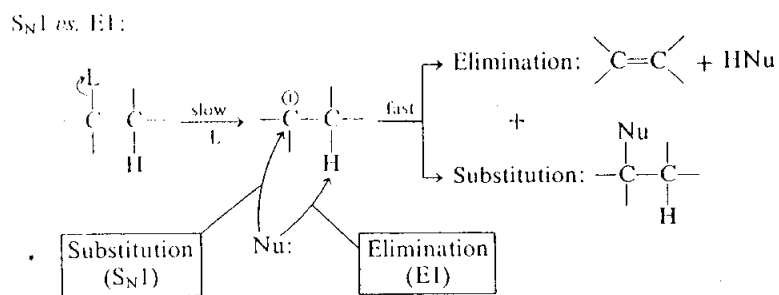
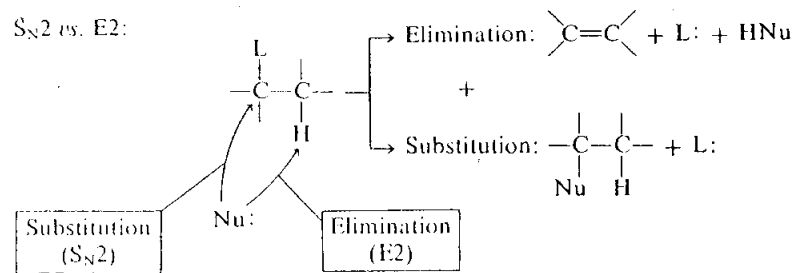
อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 ขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของสารตั้งต้นและนิวคลีโอไฟล์ ลำดับความยากง่ายของสารตั้งต้นที่มีต่อปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 และ S<sub>N</sub>2 มีดังนี้



จะเห็นได้ว่าสารตั้งต้นที่มีจำนวนหมู่อัลคิลเกาะติดกับคาร์บอนที่เกิดการแทนที่มาก จะเกิดปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 ได้ยาก เพราะความเกะกะ (steric hindrance) ของหมู่อัลคิลทำให้นิวคลีโอไฟล์ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านหลังของ leaving group เข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก แต่การเพิ่มจำนวน

หมู่แอลคิลดังกล่าวนี้ จะมีผลทำให้คาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 มีความเสถียรเพิ่มขึ้น ดังนั้นสารเหล่านี้จึงเกิดปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 ได้ง่าย

โดยทั่วไปปฏิกิริยาแทนที่ชนิดนิวคลีโอฟิลิกมักจะเกิดแข่งขันกับปฏิกิริยาขจัดออก (elimination reaction) ที่ก่อให้เกิดอัลคีน เท่าที่พบส่วนใหญ่ปฏิกิริยาขจัดออกแบบ E2 (bimolecular elimination reaction) จะเกิดแข่งกับปฏิกิริยาแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2 และปฏิกิริยาขจัดออกแบบ E1 (unimolecular elimination reaction) จะเกิดแข่งกับปฏิกิริยาแทนที่แบบ S<sub>N</sub>1 ดังนี้

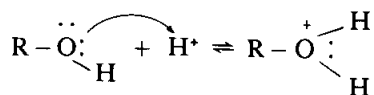


โดยปกติปฏิกิริยาขจัดออกจะเกิดเมื่อนิวคลีโอไฟล์ที่ใช้เป็นเบสแก่และมีความสามารถในการโพลาไรส์ (polarizability) น้อย ตัวอย่างเช่น RO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sup>-</sup> และ HO<sup>-</sup> ส่วนปฏิกิริยาแทนที่มักเกิดเมื่อนิวคลีโอไฟล์ที่ใช้เป็นเบสอ่อนและมีความสามารถในการโพลาไรส์มาก เช่น เฮไลด์ไอออน (X<sup>-</sup>)

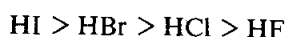
แม้แอลคิลเฮไลด์ (alkyl halide) จะสามารถเตรียมได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดในห้องปฏิบัติการ คือ การเตรียมแอลคิลเฮไลด์จากแอลกอฮอล์โดยอาศัยปฏิกิริยาแทนที่ชนิดนิวคลีโอฟิลิก เพราะแอลกอฮอล์เป็นสารเคมีที่หาซื้อได้ง่ายและมีราคาถูกจึงนิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ

แอลกอฮอล์อาจถูกเปลี่ยนเป็นอัลคิลเฮไลด์โดยใช้ไฮโดรเจนเฮไลด์ (hydrogen halide เช่น HCl, HBr และ HI) ฟอสฟอรัสเฮไลด์ (phosphorus halide เช่น PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> และ P + I<sub>2</sub>) หรือ ไทโอนิลคลอไรด์ (thionyl chloride, SOCl<sub>2</sub>)

ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเฮไลด์ที่จะกล่าวต่อไปจะมีกลไกของปฏิกิริยาทั้งแบบ S<sub>N</sub>1 และ S<sub>N</sub>2 ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ จากการศึกษาพบว่าเมทานอลและแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (primary alcohol) ส่วนใหญ่จะมีกลไกของปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 ส่วนแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ (secondary alcohol) และแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ (tertiary alcohol) จะมีกลไกของปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 อย่างไรก็ตามกลไกทั้ง 2 แบบจะต้องอาศัยกรดเป็นตัวให้โปรตอนแก่แอลกอฮอล์ในขั้นแรกดังสมการ



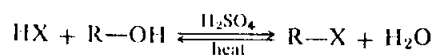
ปฏิกิริยาเพิ่มโปรตอน (protonation) นี้ จะส่งผลทำให้พันธะ C-O ของแอลกอฮอล์แตกออกได้ง่าย ดังนั้นปฏิกิริยาแทนที่จึงเกิดขึ้นได้ สำหรับลำดับความยากง่ายของแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 และ S<sub>N</sub>2 กับไฮโดรเจนเฮไลด์จะมีลำดับเช่นเดียวกับที่กล่าวไว้ในตอนต้นของบทนี้ ส่วนความว่องไวของไฮโดรเจนเฮไลด์ที่มีต่อแอลกอฮอล์จะมีลำดับลดลงดังนี้



ในทางปฏิบัติภาวะที่ใช้ในการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ไปเป็นอัลคิลเฮไลด์ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์และไฮโดรเจนเฮไลด์ที่ใช้

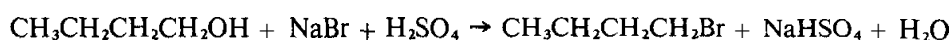
### 3.2 การเตรียม 1-bromobutane จาก 1-butanol กับโซเดียมโบรไมด์และกรดซัลฟูริกเข้มข้นโดยปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2

ปฏิกิริยาการเตรียมอัลคิลเฮไลด์จากแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนเฮไลด์มีสมการทั่วไปดังนี้



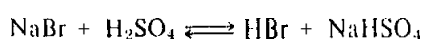
ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้จะขึ้นอยู่กับสมดุลระหว่างแอลกอฮอล์กับกรดอินทรีย์ (HX = HCl, HBr, HI) กล่าวคือ ผลได้ (yield) ของอัลคิลเฮไลด์จะสูงเมื่อสมดุลมีทิศทางไปทางขวา

สำหรับการเตรียม 1-bromobutane จากปฏิกิริยาระหว่าง 1-butanol กับไฮเดียมโบรไมด์ และกรดซัลฟูริกเข้มข้น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการ



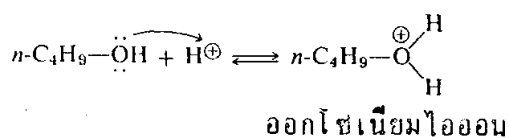
กลไกของปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

**ขั้นที่ 1** การเตรียมกรดไฮโดรโบรมิก (HBr) ขึ้นในสารละลาย (in situ) จากไฮเดียมโบรไมด์กับกรดซัลฟูริกเข้มข้น ดังสมการ

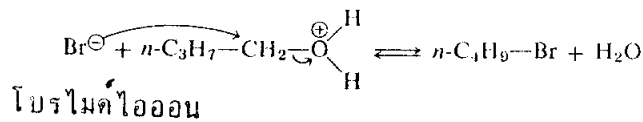


นอกจากนี้อาจใช้กรดไฮโดรโบรมิกเข้มข้นผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้นโดยตรงในการเตรียมอัลคิลโบรไมด์จากแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ แทนไฮเดียมโบรไมด์กับกรดซัลฟูริกเข้มข้นก็ได้ เพราะวิธีทั้งสองนี้จะให้ผลได้ของอัลคิลโบรไมด์สูงทั้งคู่ ส่วนการเตรียมอัลคิลโบรไมด์จากแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก ๆ ควรใช้การผ่านแก๊ส HBr เข้าไปในแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิสูง ๆ เพราะความสามารถในการละลายของแอลกอฮอล์ชนิดนี้จะลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาในสารละลายของกรดซัลฟูริกเข้มข้น

**ขั้นที่ 2** การเพิ่มโปรตอนแก่แอลกอฮอล์ด้วยกรดได้ออกโซเนียมไอออน (oxonium ion)



**ขั้นที่ 3** โบรไมด์ไอออน (bromide ion) เข้าทำปฏิกิริยากับออกโซเนียมไอออนเกิดเป็นอัลคิลโบรไมด์กับน้ำ จะเห็นได้ว่าในขั้นตอนนี้โบรไมด์ไอออนจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าแทนที่น้ำซึ่งเป็น leaving group แบบ S<sub>N</sub>2

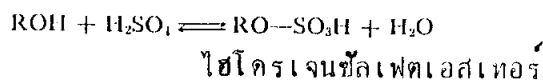


กรดซัลฟูริกในปฏิกิริยาการเตรียมอัลคิลโบรมൈด์นี้จะทำหน้าที่สำคัญ 2 ประการคือ

1. เป็นตัวให้ไฮโดรเจนไอออนแก่หมู่  $-\text{OH}$  ของแอลกอฮอล์ ทำให้ความเข้มข้นของออกซิเจนไอออนในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โบรมൈด์ไอออนจึงเข้าแทนที่ได้ง่าย
2. เป็นตัวดูดน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ทำให้โอกาสที่น้ำจะเข้าทำปฏิกิริยากับอัลคิลโบรมൈด์ที่เกิดขึ้นได้เป็นแอลกอฮอล์ตัวเดิมลดลง อาจกล่าวได้ว่ากรดซัลฟูริกช่วยเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปทางขวามากขึ้น

ในทำนองเดียวกันกรดไฮโดรโบรมิกที่มีอยู่ในปฏิกิริยาก็สามารถช่วยทำให้สมดุลของปฏิกิริยามีทิศทางไปทางขวาตามต้องการ จะเห็นได้ว่าแม้ปฏิกิริยาการเตรียมอัลคิลโบรมൈด์จากแอลกอฮอล์จะเป็นปฏิกิริยาผันกลับ (reversible reaction) แต่ถ้าใช้กรดซัลฟูริกในปริมาณพอเหมาะจะสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปทางอัลคิลโบรมൈด์ที่ต้องการได้

สำหรับปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นในการเตรียมอัลคิลโบรมൈด์จากแอลกอฮอล์คือ การเกิดอัลคีนและไดอัลคิลอีเทอร์ (dialkyl ether) เพราะแอลกอฮอล์สามารถทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเกิดเป็นไฮโดรเจนซัลเฟตเอสเทอร์ (hydrogen sulfate ester) ดังสมการ



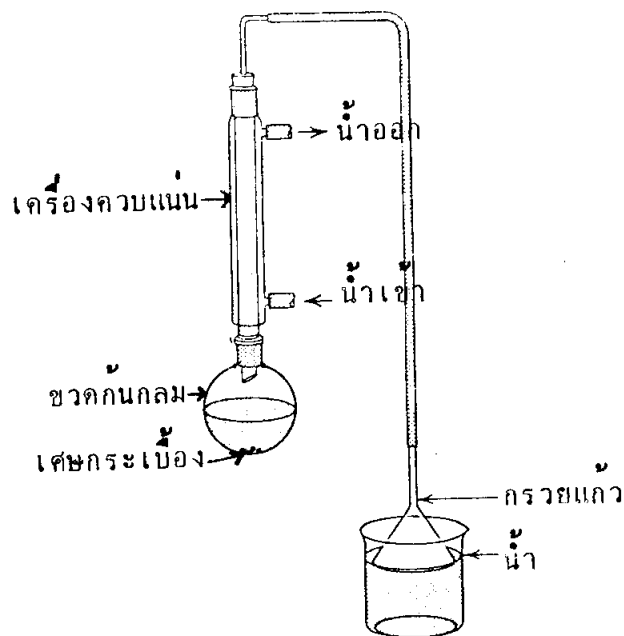
เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาจัดออกให้อัลคีน นอกจากนี้เอสเทอร์ยังสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลอื่นเกิดเป็นไดอัลคิลอีเทอร์ ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาหลังนี้จะ เป็นแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  โดยมี  $\text{ROH}$  ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ปฏิกิริยาการเกิดอัลคีนและไดอัลคิลอีเทอร์จากเอสเทอร์มีดังนี้



การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเหล่านี้อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลได้ของอัลคิลโบรไมด์ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนซัลไฟด์เอสเทอร์เป็นปฏิกิริยาผันกลับ ซึ่งพบว่าตำแหน่งของสมดุลงจะเลื่อนไปทางแอลกอฮอล์ (ทางซ้าย) ถ้าความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามสำหรับแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาแทนที่โดยทั่ว ๆ ไปจะไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทั้งสองที่กล่าวข้างต้นนี้ได้

### 3.2.1 วิธีทดลอง

ใส่โซเดียมโบรไมด์ 19.5 กรัมลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มล. เติมน้ำ 20 มล. และ 1-butanol 17.5 มล. ลงไป แกว่งให้สารผสมกันดี แล้วใส่น้ำแข็ง เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 15 มล. ลงในสารผสมอย่างช้า ๆ แกว่งขวดก้นกลมและแช่เย็นต่อไป เมื่อเติมกรดจนครบนำขวดก้นกลมออกจากอ่างน้ำแข็ง ใส่เศษกระบือ 2-3 ชิ้นลงไป จัดตั้งเครื่องรีฟลักซ์โดยต่อปลายบนของเครื่องควบแน่นเข้ากับกรวยแก้วที่คว่ำอยู่ในบีกเกอร์บรรจุน้ำ (ดูรูปที่ 3.1) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวจับแก๊ส  $\text{HBr}$  ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาขณะรีฟลักซ์ ให้ความร้อนแก่สารผสมโดยใช้ตะเกียงเบนเสน ควรให้สารผสมรีฟลักซ์เพียงเบา ๆ



รูปที่ 3.1 เครื่องรีฟลักซ์ที่ต่อเข้ากับเครื่องดักแก๊ส

สังเกตการเกิดปฏิกิริยาในขั้นนี้ได้จากการที่สารผสมแยกตัวออกเป็น 2 ชั้น ชั้นบนเป็นชั้นของอัลคิลโบรไมด์ ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นน้ำซึ่งประกอบด้วยเกลือจำนวนมากและกรดซัลฟูริก ดังนั้นจึงมีความหนาแน่นมากกว่าชั้นของอัลคิลโบรไมด์ นอกจากนี้ระหว่างทำการรีฟลักซ์ reaction mixture จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดงของผลผลิตจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HBr

เมื่อสารผสมในขวดก้นกลมแยกเป็น 2 ชั้น ให้ทำการรีฟลักซ์ต่อไปอีก 30 นาที หลังจากนั้นจึงจัดตั้งเครื่องมือสำหรับกลั่นแบบธรรมดา (ดูรูปที่ 2.5) โดยใช้ขวดก้นกลมที่มีสารผสมอยู่เป็นขวดกลั่น ใส่เศษกระดาษใหม่ 2-3 ชิ้นลงไปในช่วงกลั่น กลั่นสารผสมอย่างรวดเร็วและเก็บ distillate ในขวดรองรับที่แช่ในอ่างน้ำแข็ง 1-bromobutane และน้ำจะถูกกลั่นออกมาพร้อมกัน ทำการกลั่นต่อไปจนกระทั่ง distillate ใสและไม่มีหยดของสารที่ไม่ละลายน้ำออกมา ณ จุดนี้ อุณหภูมิควรอยู่ประมาณ  $115^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นจุดเดือดของสารผสม azeotropic ของกรดไฮโดรโบรมิก กรดซัลฟูริกและน้ำ

เท distillate ลงในกรวยแยก เติมน้ำประมาณ 20 มล. ลงไป เขย่าเบา ๆ พร้อมลดความดันในกรวยแยก สารผสมในกรวยแยกจะแยกเป็น 2 ชั้น การพิจารณาว่าชั้นใดเป็นชั้นสารอินทรีย์ ให้ทำโดยหยดน้ำลงในกรวยแยก สังเกตดูว่าน้ำละลายในชั้นใด ชั้นนั้นจะเป็นชั้นน้ำ ส่วนชั้นที่เหลือจะเป็นชั้นของสารอินทรีย์ แยกเอาชั้นสารอินทรีย์ออกและเทกลับลงในกรวยแยก เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่เย็นปริมาตรเท่ากับปริมาตรของชั้นสารอินทรีย์ลงไป เขย่าเบา ๆ แยกชั้นสารอินทรีย์ออก การแยกชั้นของสารผสมในขั้นนี้อาจไม่ชัดเจนนัก จึงควรมองสารผสมจากมุมต่าง ๆ จนกว่าจะเห็นการแยกชั้น ล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำ 20 มล. สารละลาย 5% NaOH 10 มล. และน้ำ 15 มล. ตามลำดับ

เทชั้นสารอินทรีย์ลงในขวดคอแคบขนาดเล็ก เติม anhydrous  $\text{CaCl}_2$  เพื่อดูดน้ำ แก้วขวดเพียงเบา ๆ ตั้งทิ้งไว้จนกระทั่งของเหลวใส จึงรินของเหลวลงในขวดก้นกลมขนาด 50 มล. ใส่เศษกระดาษ 2-3 ชิ้น กลั่นแบบธรรมดา เก็บสารที่กลั่นออกมาที่อุณหภูมิ  $99-103^{\circ}\text{C}$  ชั่งน้ำหนักสารที่ได้และคำนวณผลได้เป็นร้อยละ

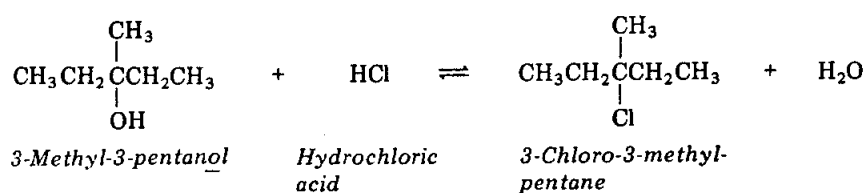
**หมายเหตุ\*** การล้าง distillate ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้นเพื่อกำจัดเอา 1-butanol ที่เหลือในปฏิกิริยา รวมทั้งผลผลิตจากปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น 1-butene และ dibutyl ether ออกจาก 1-bromobutane ที่ต้องการ



### 3.3 การเตรียม 3-chloro-3-methylpentane จาก 3-methyl-3-pentanol กับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น โดยปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1

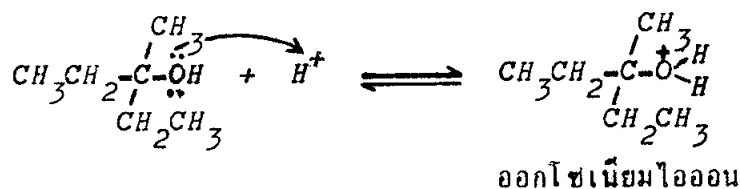
อัลคิลคลอไรด์สามารถเตรียมได้ง่ายเมื่อใช้แอลกอฮอล์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกหรือแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ที่แห้ง อย่างไรก็ตามสารผสมของกรดไฮโดรคลอริกกับสังกะสีคลอไรด์ (ZnCl<sub>2</sub>) ที่เรียกกันว่า Lucas reagent สามารถใช้ในการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิไปเป็นอัลคิลคลอไรด์

ปฏิกิริยาของ 3-methyl-3-pentanol กับกรดไฮโดรคลอริก ดังแสดงข้างล่างนี้เป็นปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1

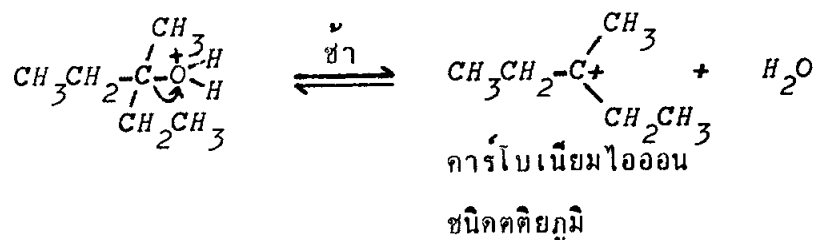


กลไกของปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

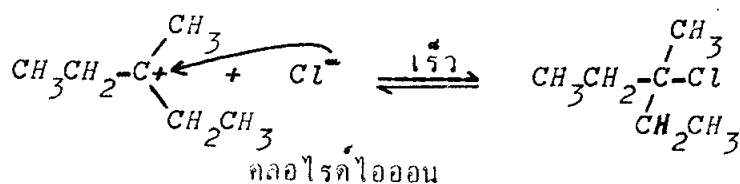
**ขั้นที่ 1** การเกิดออกโซเนียมไอออน จากปฏิกิริยาเพิ่มโปรตอนของแอลกอฮอล์ด้วยกรด



**ขั้นที่ 2** การหลุดออกของโมเลกุลของน้ำจากออกโซเนียมไอออน ได้คาร์โบเนียมไอออนชนิดตติยภูมิ (tertiary carbonium ion) ซึ่งมีความเสถียรสูง ปฏิกิริยาในขั้นนี้เกิดช้าที่สุด



ขั้นที่ 3 คลอไรด์ไอออน (chloride ion) เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดได้อัลคิลคลอไรด์



ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาขจัดออกแบบ E1 ซึ่งโปรตอนจากคาร์โบเนียมไอออนจะหลุดออกเกิดเป็นอัลคีน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นนี้สามารถผันกลับได้โดยการเพิ่ม HCl เข้าไปในอัลคีนตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ (Markovnikov's rule) เกิดเป็นอัลคิลคลอไรด์ตัวเดิม

ในการทดลองนี้ เนื่องจาก 3-methyl-3-pentanol ละลายได้น้อยในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น จึงต้องผสมสารทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วเขย่าจนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ ส่วน 3-chloro-3-methylpentane ซึ่งเป็นผลผลิตในปฏิกิริยานี้จะไม่ละลายในสารละลายของกรดไฮโดรคลอริก จึงสามารถแยกออกได้โดยใช้กรวยแยก ล้างผลผลิตที่ได้ด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตเพื่อทำลายกรดไฮโดรคลอริกที่เหลืออยู่ ขั้นตอนนี้เป็นการทำงานให้ชั้นของผลผลิตเป็นกลาง (neutralization) ซึ่งจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นดังสมการ



หลังจากการแยกเอาสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตออก น้ำปริมาณน้อยมากที่อาจติดอยู่กับผลผลิตสามารถกำจัดออกโดยใช้สารดูดน้ำ แล้วนำไปกลั่นเพื่อทำให้บริสุทธิ์ในขั้นสุดท้าย

### 3.3.1 วิธีทดลอง

ใส่ 3-methyl-3-pentanol 25 มล. และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 60 มล. ลงในขวดคอแคบขนาด 250 มล. ปิดขวดด้วยจุกยางพร้อมทั้งเขย่าเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อให้สารทั้งสองทำปฏิกิริยากัน ภายหลังจากเขย่าแต่ละครั้งให้เปิดจุกออกเพื่อลดความดันของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา เมื่อเขย่าจนครบ 20 นาที ให้เติมแคลเซียมคลอไรด์ 6 กรัมลงไป เขย่าจนกระทั่งแคลเซียมคลอไรด์

ละลาย เติมน้ำลงในกรวยแยก แล้วไขเอาชั้นน้ำซึ่งอยู่ชั้นล่างออกให้มากที่สุด เติมน้ำละลาย 5% โซเดียมไบคาร์บอเนต 20 มล. ลงในกรวยแยกพร้อมแกว่งเป็นวงอย่างช้า ๆ รอจนกระทั่งไม่มีฟองแก๊สเกิดขึ้นจึงปิดกรวยแยก แล้วเขย่าขณะเขย่าควรลดความดันของแก๊สที่เกิดขึ้นโดยการเปิดก๊อกปิดเปิดเป็นครั้งคราว ไขชั้นน้ำออก เติมน้ำสารอินทรีย์ในขวดคอแคบที่แห้งขนาด 125 มล. เติมน้ำดูดน้ำ เช่น anhydrous  $\text{CaCl}_2$  หรือ anhydrous  $\text{MgSO}_4$  ประมาณ 1-2 กรัมลงไป ตั้งชั้นสารอินทรีย์ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที ระหว่างรอให้จัดเครื่องมือสำหรับกลั่นแบบธรรมดาตั้งในรูปที่ 2.5 โดยใช้ขวดก้นกลมขนาด 50 มล. เป็นขวดกลั่น กรองชั้นสารอินทรีย์ลงในขวดกลั่น ทำการกลั่นโดยใช้ตะเกียงเบนเซนหรือเครื่องอังไอน้ำ เก็บส่วนที่กลั่นออกมาในช่วงอุณหภูมิ 108-118°C ซึ่งน้ำหนักสารที่ได้ และคำนวณผลได้เป็นร้อยละ

### ข้อควรระวัง

เนื่องจากการล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น จึงควรเปิดกรวยแยกทิ้งไว้ รอจนกระทั่งไม่มีแก๊สเกิดขึ้นอีกแล้วจึงปิด

## 3.4 วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

### 3.4.1 ปฏิกริยากับสารละลาย 2% เงินไนเตรทในเอทานอล

หยดสารที่เตรียมได้ 1-2 หยดลงในหลอดทดลองที่มีสารละลาย 2%  $\text{AgNO}_3$  ในเอทานอลอยู่ 2 มล. เขย่า ถ้าไม่มีตะกอนเกิดขึ้นหลังจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที ให้เติมสารละลายจนเดือด สังเกตตะกอนที่เกิดขึ้น เติมน้ำกรดไนตริกเจือจาง (5%  $\text{HNO}_3$ ) 2 หยดลงในหลอดทดลอง สังเกตการละลายของตะกอน และบันทึกผล

### 3.4.2 Beilstein flame test

หักปลายข้างหนึ่งของหลอดทองแดงยาว 10 ซม. ให้เป็นรูปห่วงเล็ก ๆ เผาห่วงด้วยตะเกียงเบนเซนที่ปรับให้มีเปลวไฟเป็นสีเหลืองเพื่อให้เกิดออกไซด์เคลือบที่ห่วง หลังจากนั้นปรับตะเกียงเบนเซนจนมีเปลวไฟเป็นสีฟ้า แล้วเผาห่วงต่อจนกระทั่งไม่มีเปลวไฟสีเขียวยปรากฏให้เห็น (เปลวไฟสีเขียวเกิดจากสารเจือปนพวกเฮไลเจนที่ติดอยู่บนหลอดทองแดง) ปลดหลอดทองแดงให้เย็นตัวลง แล้วหยดสารที่เตรียมได้ 1 หยดลงบนห่วง เผาห่วงด้วยตะเกียงเบนเซนที่ปรับให้มีเปลวไฟเป็นสีฟ้า ถ้ามีเฮไลเจนในสารที่ทดสอบ เปลวไฟสีเขียวยจะปรากฏให้เห็นอย่างรวดเร็วและจะคงอยู่ได้นาน

## 2-3 นาที สังเกตและบันทึกผล

### 3.4.3 ปฏิกริยากับสารละลาย 15% โซเดียมไฮโอไดด์ในอะซีโตน

ใส่สารละลาย 15% โซเดียมไฮโอไดด์ในอะซีโตน 1 มล.ลงในหลอดทดลอง หยด 2 หยดของสารที่เตรียมได้ลงไป เขย่า ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 3 นาที สังเกตดูว่ามีตะกอนเกิดขึ้นและสีของสารละลายเป็นสีน้ำตาลแดงหรือไม่ ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องอุ่นสารละลายในน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 6 นาที ปล่อยให้เย็นลงเท่ากับอุณหภูมิห้อง สังเกตและบันทึกผล

### 3.5 คำถามท้ายบท

- เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นในการเตรียม 1-bromobutane
- ทำไมจึงต้องใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นล้างผลผลิตในขั้นสุดท้ายของการเตรียม 1-bromobutane
- ในการสังเคราะห์ 1-bromobutane ถ้าใช้กรดซัลฟูริกที่เจือจางมาก ๆ จะมีผลอย่างไรต่อปฏิกิริยา
- เขียนสมการแสดงการเปลี่ยน 1-bromobutane ไปเป็นสารประกอบต่อไปนี้
  - butane
  - 1-butene
  - octane
  - n-butyl magnesium bromide
  - methyl n-butyl ether
  - s-butyl bromide
  - 2-butene
  - s-butyl alcohol
- เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นในการเตรียม 3-chloro-3-methylpentane
- ทำไมจึงต้องกรองสารคุดน้ำออกจากชั้นสารอินทรีย์ก่อนที่จะทำการกลั่น
- ถ้าต้องการเตรียม 1-chlorohexane จาก 1-hexanol จะใช้วิธีเดียวกันกับการเตรียม 3-chloro-3-methylpentane จาก 3-methyl-3-pentanol ได้หรือไม่ เพราะเหตุใด

8. เหตุใดจึงต้องทำให้ 3-chloro-3-methylpentane แห้งก่อนที่จะทำการกลั่น
9. เมื่อปล่อยให้ชั้นสารอินทรีย์และสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตผสมกันอยู่เป็นเวลาหลายชั่วโมง ทำไมปริมาณของ 3-chloro-3-methylpentane ที่เกิดขึ้นจึงลดลง
10. เขียนสมการแสดงวิธีเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้
- ก. cyclohexanol → chlorocyclohexane
  - ข. cyclohexene → chlorocyclohexane
  - ค. 1-methylcyclohexene → 1-bromo-1-methylcyclohexane
  - ง. 1-methylcyclohexene → 2-bromo-1-methylcyclohexane



### ผลการทดลองบทที่ 3

เรื่อง.....

วันที่ทำการทดลอง.....

#### 1. สารเคมีที่ใช้และผลผลิต

สาร	น้ำหนัก- โมเลกุล	น้ำหนัก (กรัม) หรือ ปริมาตร (มล.)	ความหนาแน่น	จำนวนโมล

#### 2. วิธีทดลอง

ขั้นตอนการทดลอง	การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	

### 3. สมบัติทางกายภาพของผลผลิต

ผลผลิตที่ได้มีลักษณะดังนี้:

สถานะ..... สี.....

จุดเดือด..... °C ปริมาตร..... มล.

### 4. วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

รีเอเจนต์ที่ใช้	ผลการทดลอง
1. 2% AgNO <sub>3</sub> ในเอทานอล	
2. Beilstein flame test	
3. 15% NaI ในอะซีโตน	

สรุปผลการทดสอบสารที่เตรียมได้.....  
.....