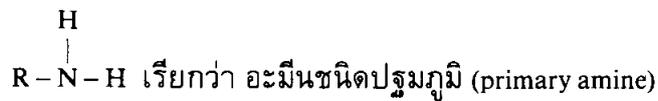


# บทที่ ๑ การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ของสารประกอบอะมีน

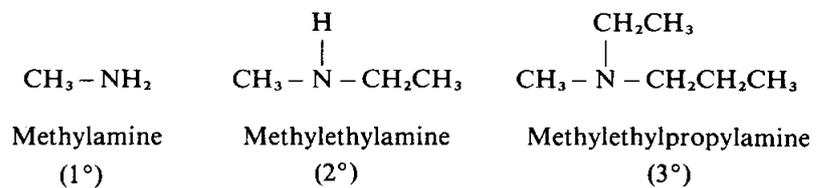
## ๑.1 บทนำ

อะมีน (amines) ถือว่าเป็นอนุพันธ์ของแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) โดยไฮโดรเจนในแอมโมเนียถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลหรือหมู่เอริล

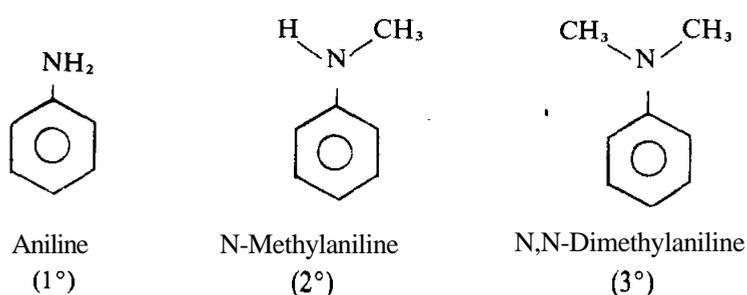
อะมีนแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทตามจำนวนหมู่อัลคิลหรือหมู่เอริลที่เกาะอยู่กับไนโตรเจน ดังนี้



อะมีนที่มีหมู่ R เป็นหมู่อัลคิลจัดเป็นอะมีนชนิดอะลิฟาติก (aliphatic amine) เช่น



ส่วนอะมีนที่มีหมู่ R เป็นหมู่เอริลจัดเป็นอะมีนชนิดอะโรมาติก (aromatic amine) เช่น



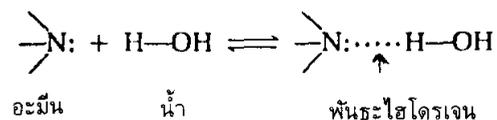
สารประกอบที่มีอะตอมหรือหมู่ของอะตอม 4 หมู่เกาะอยู่กับไนโตรเจน ได้แก่ เกลืออะมีน (amine salt,  $R_3NH^+X^-$ ) หรือ quaternary ammonium salt ( $R_4N^+X^-$ )

เนื่องจากอะมีนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone-pair electron) อยู่บนไนโตรเจน 1 คู่ อะมีนจึงแสดงสมบัติเป็นทั้งเบสและนิวคลีโอไฟล์ ปฏิกริยาของอะมีนมีมากมาย ในบทนี้จะขอล่าเฉพาะปฏิกริยาที่ใช้ในการทดสอบอะมีนในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ปฏิกริยาเหล่านี้ได้แก่

1. ปฏิกริยาที่อะมีนแสดงสมบัติเป็นเบส
2. ปฏิกริยาที่อะมีนแสดงสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์
3. ปฏิกริยาฮินสเบอร์ก (Hinsberg reaction)
4. ปฏิกริยาไดอะโซไทเซชัน (diazotization)

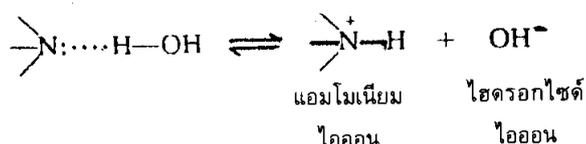
## 9.2 ความสามารถในการละลายน้ำ

อะมีนทั้ง 3 ประเภทสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ โดยใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในการสร้างพันธะไฮโดรเจน



ดังนั้นอะมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ จึงสามารถละลายน้ำได้ดี ความสามารถในการละลายน้ำของอะมีนจะลดลงเมื่อจำนวนคาร์บอนในอะมีนเพิ่มขึ้น กล่าวคือ อะมีนที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 6 อะตอมขึ้นไปจะละลายน้ำได้น้อยมากจนไม่ละลายเลย

สารละลายของอะมีนในน้ำจะแสดงสมบัติเป็นเบส เพราะอะมีนเป็นเบสอ่อนจึงสามารถรับโปรตอนจากน้ำ ดังนี้

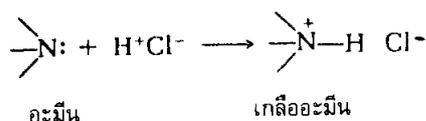


9.2.1 วิธีทดลอง สารประกอบที่ใช้ : n-butylamine, diethylamine และ pyridine

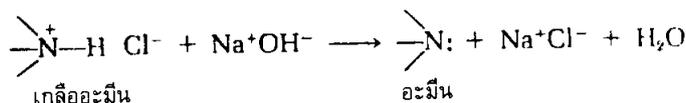
ใส่น้ำกลั่นลงในหลอดทดลอง 3 หลอด ๆ ละ 1 มล. หยดสารประกอบข้างต้นลงไปชนิดละหลอด ๆ ละ 5 หยด เขย่า สังเกตการละลายและทดสอบความเป็นกรด เบสของสารละลายในหลอดทดลองทั้งสามด้วยกระดาษลิตมัส

9.3 ปฏิกริยาที่อะมีนแสดงสมบัติเป็นเบส : การเกิดเกลืออะมีน

อะมีนเป็นเบสอ่อนจึงเกิดเกลือกับกรดแก่

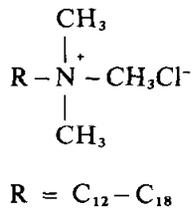


โดยทั่วไปเกลืออะมีนจะละลายน้ำได้ดี และแตกตัวเป็นไอออนในน้ำเช่นเดียวกับเกลือแอมโมเนียม ( $\text{NH}_4^+\text{X}^-$ ) นอกจากนี้เกลืออะมีนที่ได้อย่างสามารถเปลี่ยนกลับเป็นอะมีนตัวเดิมได้โดยทำปฏิกิริยากับด่างแก่ เช่น NaOH





quarternary ammonium salt ที่มีหมู่อัลคิลประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนจำนวนมาก ๆ ถูกนำมาใช้เป็นผงซักฟอก เพราะส่วนของโมเลกุลที่เป็นไฮโดรคาร์บอนจะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว เช่น ไขมัน น้ำมัน ขณะที่อีกส่วนหนึ่งของโมเลกุลจะละลายน้ำ ตัวอย่างเช่น

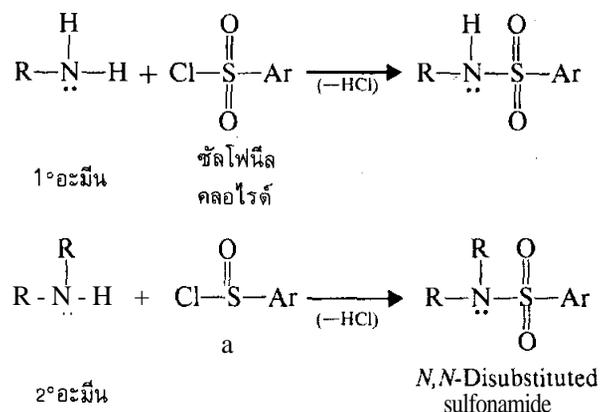


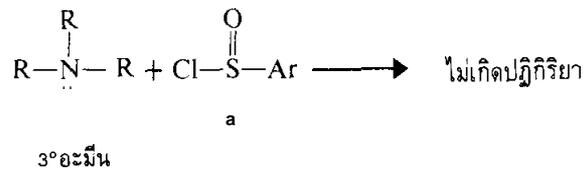
#### 9.4.1 วิธีทดลอง

เติม methyl iodide 2 มล. ลงในหลอดทดลองที่มี dimethylamine อยู่ 1 มล. ใช้จุกคอร์กปิดหลอดทดลอง เขย่าเป็นครั้งคราวประมาณ 15-20 นาที จะมีผลึกเกิดขึ้น ใช้แท่งแก้วเขี่ยผลึกที่ได้ออกมาเพียงเล็กน้อย ชั้บให้แห้งด้วยกระดาษกรอง นำผลึกมาทดสอบการละลายในน้ำกลั่น 3 มล. เดิมกรดไนตริกเข้มข้น 1 หยด และสารละลาย 2% เงินไนเตรทในเอทานอล 2-3 หยดลงในสารละลาย สังเกตผลที่เกิดขึ้น

### 9.5 ปฏิกริยาอินสเบอร์ก

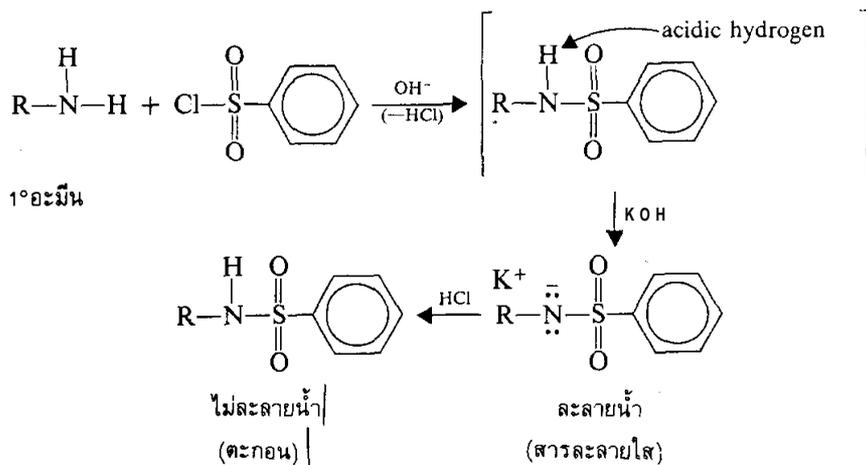
อะมีนชนิดปฐมภูมิและอะมีนชนิดทุติยภูมิมีไฮโดรเจนเกาะอยู่กับไนโตรเจน จึงสามารถทำปฏิกิริยากับซัลโฟนิลคลอไรด์ (sulfonyl chloride) เกิดเป็นซัลโฟนาไมด์ (sulfonamide) ส่วนอะมีนชนิดตติยภูมิจะไม่ทำปฏิกิริยากับซัลโฟนิลคลอไรด์ ดังสมการ





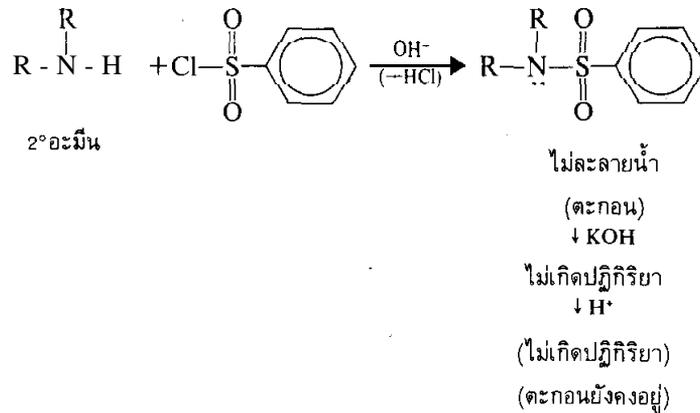
การเกิดซัลโฟนาไมด์ของสารประกอบอะมีนถูกนำมาใช้ในการทดสอบความแตกต่างของอะมีนทั้ง 3 ประเภท ที่เรียกว่า Hinsberg test การทดสอบนี้สามารถทำได้ง่าย ๆ โดยนำอะมีนปริมาณเล็กน้อยมาผสมกับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ (benzenesulfonyl chloride) ใน NaOH ที่มากเกินไป แล้วเขย่า ตั้งทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ต่อจากนั้นทำ reaction mixture ให้เป็นกรด อะมีนทั้ง 3 ประเภท (1°, 2° และ 3°) จะให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันดังนี้

ก. อะมีนชนิดปฐมภูมิจะทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนาไมด์เกิดเป็น N-substituted benzenesulfonamide ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับ NaOH ที่มากเกินไป ได้เกลือที่ละลายน้ำ (ปฏิกิริยานี้เกิดจากไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับไนโตรเจนถูกทำให้เป็นกรดมากขึ้นโดยหมู่ -SO<sub>2</sub>-) เมื่อทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรด N-substituted benzenesulfonamide จะตกตะกอนออกมา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้

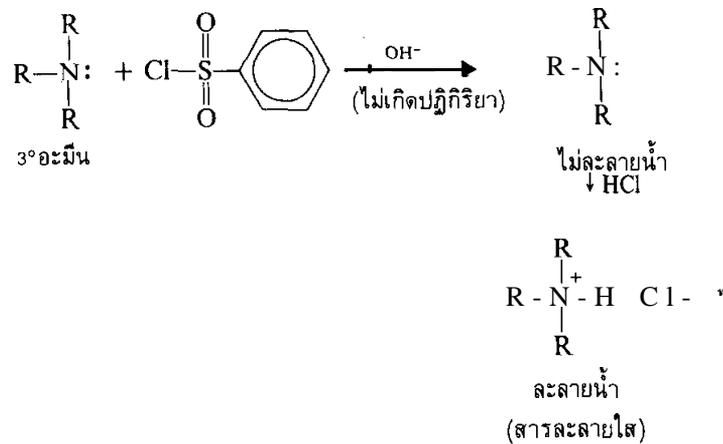


ข. อะมีนชนิดทุติยภูมิจะทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็น N,N-disubstituted benzenesulfonamide ซึ่งไม่ละลายในเบสเพราะไม่มีไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับไนโตรเจนอะตอม ดังนั้นจึงปรากฏให้เห็นเป็นตะกอนในขั้นแรก เมื่อทำ

สารผสมที่ได้ให้เป็นกรด จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นกับตะกอนของซัลโฟนาไมด์ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้



ค. อะมีนชนิดตติยภูมิไม่ทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ในสารละลาย NaOH จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น ถ้าอะมีนที่ใช้ไม่ละลายน้ำ เมื่อทำสารผสมให้เป็นกรด อะมีนชนิดตติยภูมิจะละลายน้ำได้เพราะถูกเปลี่ยนไปเป็นเกลืออะมีน ดังสมการ



### 9.5.1 วิธีทดลอง สารประกอบที่ใช้ : aniline, methylaniline และ dimethylaniline

ใส่สารประกอบข้างต้นลงในหลอดทดลองหลอดละ 0.3 มล. เติมสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 มล. และเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ 0.4 มล. ลงไป ใช้จุกคอร์กปิดหลอดทดลอง

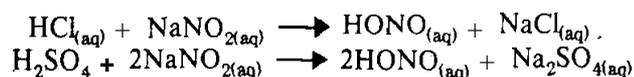
เขย่าอย่างแรงประมาณ 5-10 นาที ทดสอบความเป็นเบสของสารผสมด้วยกระดาษลิตมัส ถ้าสารผสมไม่เป็นเบส ให้เติมสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปจนกระทั่งเป็นเบส นำสารละลายไปแช่ในน้ำแข็ง แล้วทำให้เป็นกรดด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น สังเกตผลที่เกิดขึ้น

ผลผลิตในขั้นสุดท้ายที่เกิดจากอะมีนชนิดปฐมภูมิและอะมีนชนิดทุติยภูมิจะมีลักษณะเป็นผลึก ส่วนอะมีนชนิดตติยภูมิจะให้สารละลายใสของเกลืออะมีนที่ละลายน้ำ ถ้าผลผลิตที่ได้มีลักษณะเป็นน้ำมัน ให้ใช้แท่งแก้วชูดที่ผนังด้านในของหลอดทดลองเพื่อช่วยในการตกผลึก กรองผลึกที่ได้โดยใช้เครื่องกรองคูด แล้วนำผลึกที่ได้มาทดสอบการละลายในสารละลาย 10% โซเดียมไฮดรอกไซด์ 2-3 มล. ทดสอบความเป็นเบสของสารละลายด้วยกระดาษลิตมัส อุณหภูมิของสารละลาย สังเกตการเปลี่ยนแปลง ถ้าได้สารละลายใสแสดงว่าเป็นอะมีนชนิดปฐมภูมิ แต่ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นกับผลึกแสดงว่าเป็นอะมีนชนิดทุติยภูมิ

## 9.6 ปฏิริยาไดอะโซไทเซชัน

ปฏิริยาไดอะโซไทเซชันเป็นปฏิริยาระหว่างอะมีนกับกรดไนตริก เกิดเป็นเกลือไดอะโซเนียม (diazonium salt,  $R - \overset{+}{N} \equiv N : X^-$ )

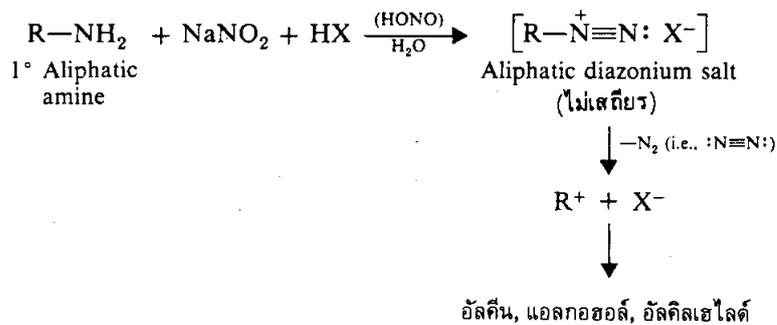
กรดไนตริก (nitrous acid, HONO) เป็นกรดอ่อนที่ไม่เสถียร โดยปกติมักจะเตรียมขึ้นในสารละลายโซเดียมไนไตรต์ ( $NaNO_2$ ) กับกรดแก่ ดังสมการ



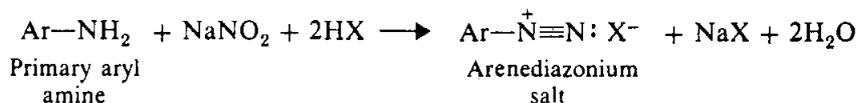
กรดไนตริกสามารถทำปฏิริยากับอะมีนทุกชนิด แต่ผลผลิตที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของอะมีน

### ก. ปฏิริยาของอะมีนชนิดปฐมภูมิกับกรดไนตริก

อะมีนชนิดปฐมภูมิที่เป็นอะลิฟาติกจะทำปฏิริยากับกรดไนตริกเกิดเป็นเกลือไดอะโซเนียมที่ไม่เสถียร แม้ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ เกลือชนิดนี้มักจะสลายตัวในทันทีที่เกิดโดยการหลุดออกของ  $N_2$  เกิดเป็นคาร์โบแคตไอออนซึ่งจะทำปฏิริยาต่อ ได้สารผสมของอัลคีน แอลกอฮอล์ และอัลคิลเฮไลด์ ดังสมการ

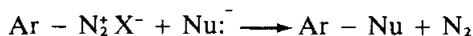


ส่วนอะมีนชนิดปฐมภูมิที่เป็นอะโรมาติกจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ได้เกลืออะเรินไดอะโซเนียม (arene diazonium salt) ที่ไม่เสถียร อย่างไรก็ตามความเสถียรของเกลือไดอะโซเนียมชนิดอะโรมาติกจะมากกว่าเกลือชนิดอะลิฟาติก กล่าวคือจะไม่เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5°C ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

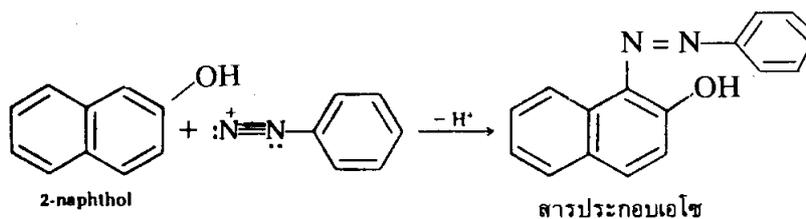


(เสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5°C)

ปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชันของอะมีนชนิดนี้มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารมาก เพราะหมู่ไดอะโซเนียม ( $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ ) สามารถถูกแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์มากมาย ดังนี้



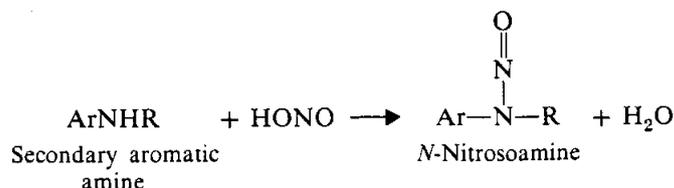
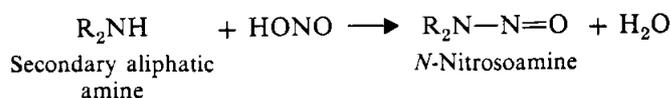
นอกจากนี้เกลือไดอะโซเนียมซึ่งเป็นอิเล็กโตรไฟล์ชนิดอ่อน จะสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะโรมาติกที่ว่องไวมาก ๆ เกิดเป็นสารประกอบเอโซ (azo compound) ตัวอย่างเช่น



ปฏิกิริยาแทนที่ชนิดอิเล็กโตรฟิลิกดังแสดงข้างบนนี้ เรียกกันว่า diazo coupling reaction

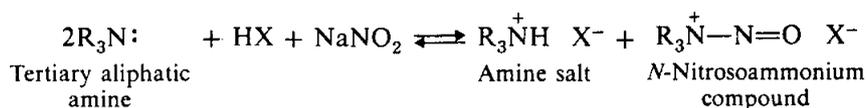
ข. ปฏิกิริยาของอะมีนชนิดทุติยภูมิกับกรดไนตริก

อะมีนชนิดทุติยภูมิที่เป็นอะลิฟาติกและอะโรมาติกจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ได้ N-nitrosoamine ซึ่งมีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลือง ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

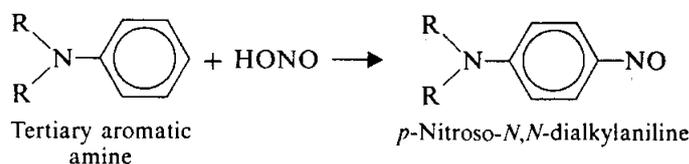


ค. ปฏิกิริยาของอะมีนชนิดตติยภูมิกับกรดไนตริก

ปฏิกิริยาของอะมีนชนิดตติยภูมิที่เป็นอะลิฟาติกกับกรดไนตริก จะได้เกลืออะมีนและสารประกอบ N-nitrosoammonium ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิต่ำอยู่ในสมดุล ดังนี้



ส่วนอะมีนชนิดตติยภูมิที่เป็นอะโรมาติกจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เกิดเป็น C-nitroso aromatic compound ดังสมการ



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาของอะมีนกับกรดไนตริก สามารถใช้ทดสอบความแตกต่างของอะมีนประเภทต่าง ๆ ได้

### 9.6.1 วิธีทดลอง สารประกอบที่ใช้ : aniline, methylaniline และ dimethylaniline

#### ขั้นที่ 1 ปฏิกริยาไดอะโซไทเซชัน

ละลายอะนิลีน 1 มล. ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 มล. ทำสารละลายให้เจือจางด้วยน้ำ 5 มล. นำไปแช่ในน้ำแข็งจนอุณหภูมิของสารละลายลดลงถึง 0°C ละลายโซเดียมไนไตรต์ 1 กรัม ในน้ำ 5 มล. แล้วเทลงในสารละลายที่ยืนของอะนิลีนไฮโดรคลอไรด์ (aniline hydrochloride) อย่างช้า ๆ พร้อมเขย่า จนกระทั่งมีกรดไนไตรต์ที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากงอยู่ในสารละลายจึงหยุดการเติมสารละลายโซเดียมไนไตรต์ การทดสอบกรดไนไตรต์ในสารละลายที่ได้สามารถทำได้โดยหยดสารละลาย 1 หยดลงบน starch-iodide paper ถ้ามีสีน้ำเงินเกิดขึ้นแสดงว่ามีกรดไนไตรต์อยู่ในสารละลาย เทสารละลายที่ได้ประมาณ 2-3 มล. ลงในหลอดทดลองอันใหม่ อุ่นเบา ๆ สังเกตแก๊สที่เกิดขึ้น

#### ขั้นที่ 2 ปฏิกริยา coupling

เทสารละลายไดอะโซเนียมที่ยืนส่วนที่เหลือจากขั้นที่ 1 ประมาณ 2 มล. ลงในสารละลายของ  $\beta$ -naphthol 0.1 กรัมในสารละลาย 10% NaOH 2 มล. กับน้ำ 5 มล. สังเกตตะกอนสีส้มแดงที่เกิดขึ้น

การทดลองระหว่าง methylaniline กับกรดไนไตรต์ ทำได้โดยละลาย methylaniline 2 มล. ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 มล. แล้วทำให้เจือจางด้วยน้ำ 5 มล. นำไปแช่ในน้ำแข็ง แล้วเติมสารละลายของโซเดียมไนไตรต์ 1.5 กรัม ในน้ำ 5 มล. ลงไปอย่างช้า ๆ พร้อมเขย่า สังเกตผลที่เกิดขึ้น ทำการทดลองซ้ำโดยใช้ dimethylaniline แทน methylaniline

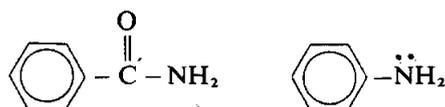
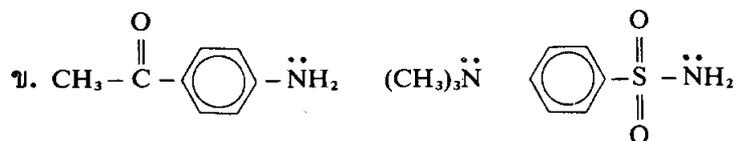
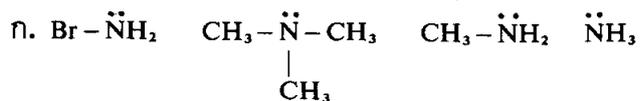
#### ข้อควรระวัง

เนื่องจากเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาอินสเบอร์เกอร์เป็นสารเคมีที่มีผลทำให้น้ำตาไหล จึงควรทดสอบในตู้ควันเท่านั้น

### 9.7 คำถามท้ายบท

1. ทำไม  $p$ -toluidine ( $p$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ) และ  $p$ -anisidine ( $p$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ) จึงเป็นเบสที่แรงกว่า aniline ขณะที่  $p$ -chloroaniline และ  $p$ -nitroaniline เป็นเบสที่อ่อนกว่า aniline

2. เรียงลำดับความเป็นเบสจากมากไปหาน้อยของสารประกอบอะมีนต่อไปนี้



3. อะมีนตัวใดในสารประกอบคู่ต่อไปนี้ที่มีความเป็นเบสมากกว่า

- ก. aniline กับ benzylamine
- ข. aniline กับ p-bromoaniline
- ค. aniline กับ cyclohexylamine
- ง. trimethylamine กับ tetramethylammonium hydroxide
- จ. p-nitroaniline กับ 2,4-dinitroaniline
- ฉ. ethylamine กับ ethanolamine ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )
- ช. p-toluidine กับ p-(trichloromethyl) aniline

4. จงแสดงการแยกสารผสมของ cyclohexylamine, cyclohexanol และ cyclohexanecarboxylic acid โดยใช้ HCl, NaOH และอีเทอร์

5. เขียนสูตรโครงสร้างของผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาของอะมีนต่อไปนี้กับโซเดียมไนไตรด์ และการไฮโดรคลอริก

- ก. propylamine
- ข. dipropylamine
- ค. N-propylaniline

ง. N,N-dipropylaniline

จ. p-propylaniline

6. เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาทั้งหมดของอะมีนต่อไปนี้กับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ในสารละลาย NaOH และการทำให้สารละลายหรือสารผสมที่ได้เป็นกรด

ก. cyclohexylamine

ข. N-methylcyclohexylamine

ค. N,N-dimethylcyclohexylamine

7. จงบอกวิธีที่ใช้ทดสอบความแตกต่างของสารประกอบอะมีนคู่ต่อไปนี้ในห้องปฏิบัติการ พร้อมเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด

ก. benzylamine กับ benzamide

ข. p-toluidine กับ N-methylaniline

ค. triethylamine กับ diethylamine

ง. pyridine กับ benzene



## รายงานการทดลองบทที่ 9

### การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารประกอบอะมีน

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

#### 9.2 ความสามารถในการละลายน้ำ

สารที่ใช้	น้ำ	กระดาษลิตมัส
n-butylamine		
diethylamine		
pyridine		

สรุปผลการทดลอง.....  
 .....

#### 9.3 ปฏิกริยาที่อะมีนแสดงสมบัติเป็นเบส : การเกิดเกลืออะมีน

ขั้นตอนการทดลอง	ผลการทดลอง
เติมน้ำ	
เติม conc. HCl	
เติม 24% NaOH	

สรุปผลการทดลอง.....  
 .....

สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม HCl และ NaOH.....  
 .....

9.4 ปฏิกริยาที่อะมีนแสดงสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์ : การเตรียม quaternary ammonium salt

ขั้นตอนการทดลอง	ผลการทดลอง
เติม methyl iodide เติมน้ำ เติม 2% AgNO <sub>3</sub>	

สรุปผลการทดลอง.....

สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม MeI และ AgNO<sub>3</sub>.....

9.5 ปฏิกริยาอินสเบอรัค

ขั้นตอนการทดลอง	aniline	methylaniline	dimethylaniline
เติมเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ เติม conc. HCl เติม 10% NaOH			

สรุปผลการทดลอง.....

สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด.....

## 9.6 ปฏิริยาไดอะโซไทเซชัน

### ขั้นที่ 1 ปฏิริยากับกรดไนตริก

ขั้นตอนการทดลอง	aniline	methylaniline	dimethylaniline
เติม conc. HCl เติม NaNO <sub>2</sub> นำไปต้ม			

สรุปผลการทดลอง.....

.....

สมการของปฏิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด.....

.....

### ขั้นที่ 2 ปฏิริยา coupling

รีเอเจนต์ที่ใช้	aniline	methylaniline	dimethylaniline
$\beta$ -naphthol			

สรุปผลการทดลอง.....

.....

สมการของปฏิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด.....

.....