

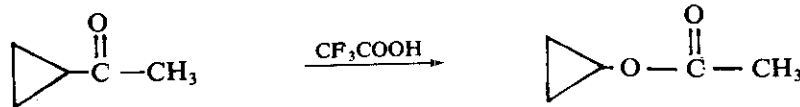
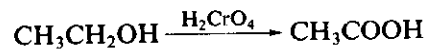
## บทที่ 4

### ออกซิเดชัน (Oxidation)

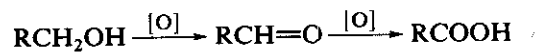
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ในความหมายทั่วไปหมายถึงการที่สารสูญเสียอิเล็กตรอนออกไปจากตัวสารนั่นเอง ทางเคมีอนินทรีย์ (inorganic chemistry) เมื่ออะตอมใดถูกออกซิไดส์จะเห็นได้ชัดว่าสารนั้นสูญเสียอิเล็กตรอนไปโดยดูค่าเลขออกซิเดชัน (oxidation number) ว่าเป็นบวกมากขึ้น เช่น



สำหรับสารประกอบอินทรีย์นั้นเมื่อคาร์บอนใดถูกออกซิไดส์เราไม่สามารถพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของคาร์บอนได้ แต่มีวิธีง่าย ๆ ที่จะพิจารณาว่าสารอินทรีย์นั้น ๆ ถูกออกซิไดส์ โดยดูว่าโมเลกุลของสารอินทรีย์ตั้งต้นนั้นมีจำนวนออกซิเจนเพิ่มขึ้น หรือมีจำนวนไฮโดรเจนลดลงหรือไม่ดังตัวอย่าง

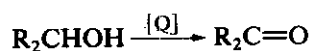
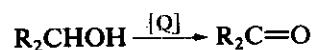


ปฏิกิริยาออกซิเดชันพบมากในการสังเคราะห์ทางเคมีอนินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับพวกแอลกอฮอล์ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการที่แอลกอฮอล์สามารถถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารอื่น เช่น อัลดีไฮด์ (aldehyde) คีโตน (ketone) และกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ได้ง่าย 1° แอลกอฮอล์ ถูกออกซิไดส์เป็นอัลดีไฮด์ ในขณะที่อัลดีไฮด์อาจถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก



1° แอลกอฮอล์      อัลดีไฮด์                      กรดคาร์บอกซิลิก

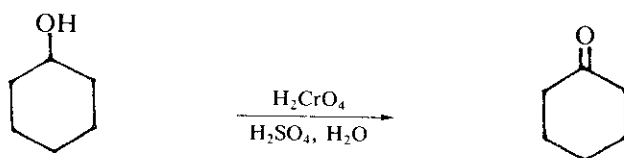
สำหรับ 2° แอลกอฮอล์เมื่อถูกออกซิไดส์จะให้คีโตน



การทดลองเรื่องออกซิเดชันนี้แบ่งออกเป็น 2 ตอนด้วยกัน ตอนแรกเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ cyclohexanol ไปเป็น cyclohexanone ด้วยกรดโครมิก (chromic acid) ตอนหลังจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของ cyclohexanone ไปเป็น adipic acid ด้วย โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate) การทดลองนี้จะแสดงให้เห็นว่าเราสามารถควบคุมสภาวะการทำออกซิเดชันให้ได้สารผลิตภัณฑ์ตามต้องการเป็นขั้นตอนไปได้ โดยไม่ให้เกิดการออกซิไดส์ข้ามขั้น (over oxidation)

### การออกซิไดส์ cyclohexanol ไปเป็น cyclohexanone

การทดลองนี้จะแสดงให้เห็นถึงความยากง่ายในการออกซิไดส์ 2° แอลกอฮอล์ (2° alcohol) ไปเป็นคีโตน (ketone) ปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นตอนนี้ไม่จำเป็นต้องใช้สภาวะที่รุนแรง ทั้งนี้เพราะถ้าใช้ปฏิกิริยาของกรดโครมิกที่ได้อาจถูกออกซิไดส์ต่อไปจนเป็นกรดไดคาร์บอกซิลิก (dicarboxylic acids)

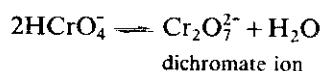
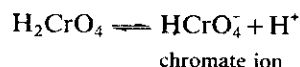


ดังกล่าวแล้วว่าในปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นสารตั้งต้นจะต้องสูญเสียหรือปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ในการทดลองปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อเรานำแอลกอฮอล์ที่ตั้งต้น มาทำปฏิกิริยากับสารที่สามารถรับอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากแอลกอฮอล์ได้ สารพวกนี้เรียกดิวอกซิไดส์ (oxidising agent) ดิวอกซิไดส์จะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนทำให้ตัวเองถูกรีดิวซ์ไป ดิวอกซิไดส์ในที่นี้จะเป็นกรดโครมิก (chromic acid,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ )

กรดโครมิกโดยทั่วไปไม่เสถียรไม่สามารถเตรียมเก็บไว้ได้นาน ๆ เมื่อต้องการใช้เรามักจะเตรียมขึ้นมาโดยละลาย anhydrous chromium trioxide ( $\text{CrO}_3$ ) ในน้ำ

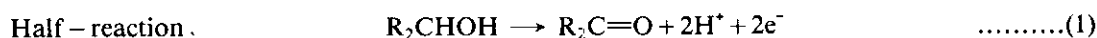


กรดโครมิกอาจอยู่ใน monomeric acid chromate ion และสามารถเกิด dimerize ไปเป็น dichromate ion ในสารละลายของกรดโครมิกจะมีรูปแบบไหนมากกว่า ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นสูงเกิน  $10^{-2}$  ในสารละลายกรดโครมิก จะมีส่วนที่เป็น dichromate ion อยู่มากกว่า

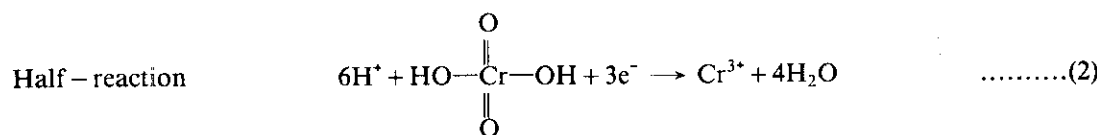


เราอาจเตรียมสารละลายของกรดโครมิกได้อีกวิธีหนึ่งคือละลาย  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  หรือ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Sodium or Potassium dichromate) ในกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) หรือกรดแอซีติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ในปริมาณมากเกินไป

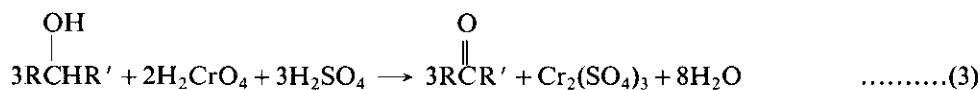
เมื่อพิจารณาดูปฏิกิริยาการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ไปเป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตนแล้วนั้นพบว่า จะมีการสูญเสียหรือให้อิเล็กตรอนจากแอลกอฮอล์ไปเพียง 2 อิเล็กตรอนเท่านั้น



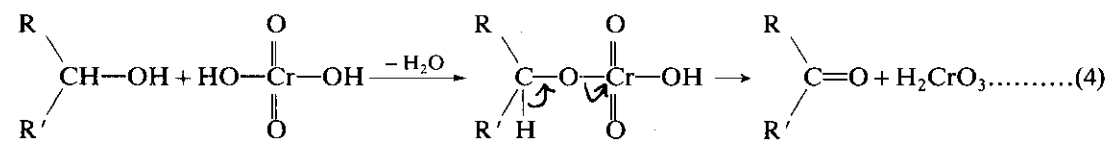
แต่ในปฏิกิริยานั้นพบว่าเดิมโครเมียมมี oxidation state เป็น  $\text{Cr}^{6+}$  หลังเกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $\text{Cr}^{3+}$  นั่นคือรับอิเล็กตรอนมา 3 ตัวด้วยกัน



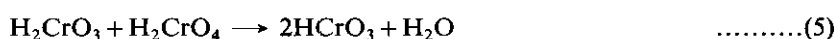
เมื่อนับจำนวนอิเล็กตรอนที่แอลกอฮอล์ปล่อยออกมาตามสมการ (1) จะเห็นว่าไม่ตรงกับที่โครเมียมรับเข้าไปตามสมการ (2) ดังนั้นเพื่อให้การใช้ปริมาณสารในการทำปฏิกิริยาเป็นไปอย่างสมดุลพอดีกัน (stoichiometry) จึงจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ 2 equivalent (ให้  $2 \times 3 = 6$  อิเล็กตรอน) ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดโครมิก 2 equivalent (รับ  $3 \times 2 = 6$  อิเล็กตรอน) สมการที่สมบูรณ์จึงเป็นดังนี้



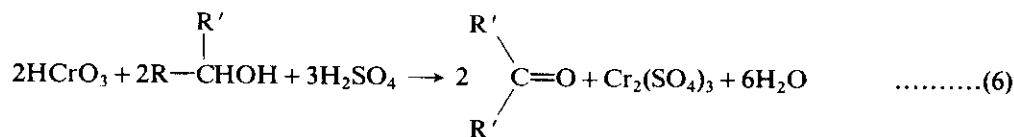
**กลไกการเกิดปฏิกิริยา** เชื่อว่าแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับกรดโครมิกให้ได้เป็นโครเมตเอสเทอร์ (chromate ester) ก่อนแล้วโครเมตเอสเทอร์สลายตัวให้คีโตน



ขั้นตอนนี้  $\text{Cr}^{6+}$  ถูกรีดิวซ์ไปเป็น  $\text{Cr}^{4+}$  จากนั้นจะเกิด disproportionation ระหว่าง  $\text{Cr}^{6+}$  และ  $\text{Cr}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Cr}^{5+}$



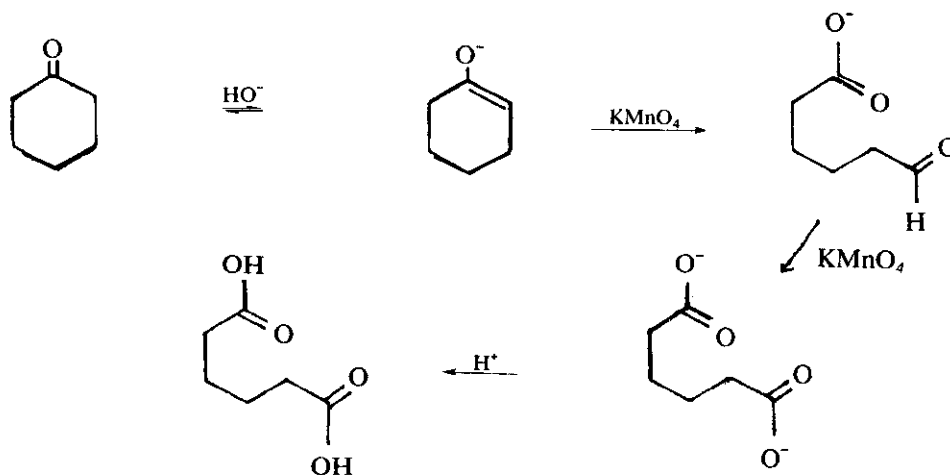
กรดของ  $\text{Cr}^{5+}$  ที่เกิดขึ้นสองโมล (mole) จะทำหน้าที่ออกซิไดส์สองโมลของแอลกอฮอล์ไปเป็น คีโตน



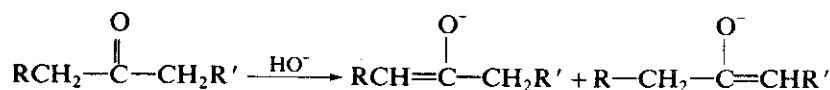
ฉะนั้นเมื่อรวมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยตลอดจะได้  $(4) + (5) + (6) = (3)$

### ออกซิเดชันของ cyclohexanone ไปเป็น adipic acid

ในสภาวะที่เป็นกรดอ่อน ๆ คีโตนจะถูกออกซิไดส์ได้ยากกว่าอัลดีไฮด์ แต่ในสภาวะที่เป็นกรดแก่หรือด่างแก่ คีโตนพวกที่สามารถเปลี่ยนไปเป็น enol ได้ (enolizable ketone) จะถูกออกซิไดส์ให้พันธะแตกหักไปได้เป็นคาร์บอนิล 2 หมู่ ตัวอย่างเช่น ในการออกซิไดส์ cyclohexanone ไปเป็น adipic acid ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เชื่อว่าปฏิกิริยาเกิดผ่าน enolate anion ก่อนแล้วจึงเกิดออกซิเดชันที่พันธะคู่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน ดังสมการ



cyclohexanone เป็น symmetrical ketone จึงให้ enolate ได้แบบเดียว แต่พวก un-symmetrical ketone ก็เกิด enolate ได้ 2 แบบด้วยกัน เมื่อถูกออกซิไดส์ด้วยวิธีเดียวกันก็จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก enolate 2 ตัว ดังสมการ



## การทดลอง

### ข้อควรระวังในการทำการทดลอง

1. เนื่องจากกรดโครมิกและเกลือของมันเป็นสารก่อมะเร็งในร่างกาย ควรระวังอย่าให้สารเหล่านี้ถูกร่างกาย

3. ระวังอย่าให้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นหกถูกผิวหนังเพราะจะทำให้เกิดรอยไหม้อย่างรุนแรง

ในการทดลองนี้ ถ้าสารละลายโซเดียมไดโครเมตหรือกรดซัลฟิวริกเข้มข้นถูกส่วนใดของร่างกาย ให้ล้างบริเวณนั้นด้วยน้ำให้ทั่ว แล้วจึงล้างด้วยสบู่และน้ำตามอีกครั้ง

### การเตรียม cyclohexanone

เตรียมสารละลายของกรดโครมิกโดยละลาย sodium dichromate dihydrate 24.2 กรัม (0.084 โมล) ในน้ำ 125 มล. ละลายลงใน Erlenmeyer flask ขนาด 250 มล. จากนั้นค่อย ๆ หยดกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 19 มล. ลงไปช้า ๆ พร้อมกับแกว่งคนเบา ๆ แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้สารละลายสีส้มแดง เตรียมส่วนผสมของ cyclohexanol 20 กรัม (0.20 โมล) และน้ำ 75 มล. ผสมลงใน Erlenmeyer flask ขนาด 500 มล. เติสารละลายของกรดโครมิกที่ตั้งทิ้งไว้จนเย็นลงไปในส่วนผสมที่เตรียมพร้อมกันหมดพร้อมกับแกว่งคนให้ส่วนผสมทั้งหลายทำปฏิกิริยากัน ขณะเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิของส่วนผสมจะสูงขึ้นเรื่อย ๆ และรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $55^{\circ}\text{C}$  ให้แช่ส่วนผสมลงในน้ำเย็นหรือน้ำแข็ง ปรับอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง  $55-56^{\circ}\text{C}$  โดยแกว่งคนพร้อมทั้งเอาสารละลายแช่หรือยกออกจากน้ำแข็ง เมื่อนำส่วนผสมมาแกว่งที่อุณหภูมิไม่สูงเกิน  $60^{\circ}\text{C}$  อีกต่อไปแล้วให้หยุดแช่น้ำเย็น ปล่อยให้ส่วนผสมตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องพร้อมทั้งแกว่งคนเป็นครั้งคราวเป็นเวลา 1 ชม.

เทส่วนผสมที่เสร็จจากการทดลองข้างบนลงไปในขวดก้นกลมขนาด 500 มล. เติมน้ำลงไปประมาณ 100 มล. ใส่ boiling stone ลงไป 2-3 ชิ้น ตั้งเครื่องมือสำหรับกลั่นแบบธรรมดา (ตามภาพที่ 1) กลั่นส่วนผสมจนเก็บ distillate ออกมาได้ประมาณ 100 มล. ใน distillate จะแยกออกเป็นสองชั้น คือชั้นน้ำและชั้นของสารอินทรีย์ แยกชั้นทั้งสองออกโดยเท distillate ลงไปในกรวยแยก ใส่เกลือ NaCl ลงไปเพื่อทำให้ชั้นน้ำอิมิตัว (0.2 กรัมของเกลือต่อน้ำ 1 มล.) พร้อมกับแกว่งคน

แยกชั้นทั้งสองออก สกัดเอา cyclohexanone ที่ติดค้างอยู่ในชั้นน้ำออกมาโดยใช้ dichloromethane ( $2 \times 15$  มล.) รวมส่วนที่สกัดออกมาได้ทั้งหมดเข้ากับชั้นของสารอินทรีย์ แล้วเติม anhydrous magnesium sulfate ลงไปดูดน้ำ หลังจากกรองเอา hydrated magnesium sulfate

ออกแล้วนำสารละลายที่ได้ไปกลั่นแบบธรรมดา เก็บเอาส่วนที่เป็น cyclohexanone ออกมาที่ จุดเดือด 152–155°C เป็นของเหลวใสไม่มีสี

### ออกซิเดชันของ cyclohexanone ไปเป็น adipic acid

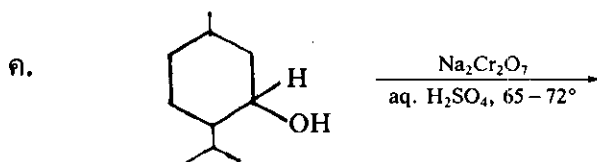
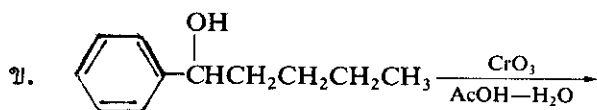
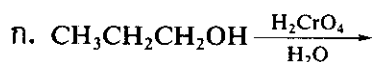
รวม cyclohexanone 9.8 กรัม (0.10 โมล) เข้ากับสารละลาย  $\text{KMnO}_4$  31.0 กรัม (0.2 โมล) ในน้ำ 250 มล. ใส่ลงใน Erlenmeyer flask ขนาด 500 มล. ค่อย ๆ เติม 3N NaOH 2 มล. ลงไปช้า ๆ พร้อมทั้งวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยาปรับให้อุณหภูมิอยู่ไม่เกิน 45°C โดยการนำลงแช่น้ำเย็นหรือยกออกจากที่อุณหภูมิห้องสลับกันตามเหมาะสม เมื่อนำมาวางที่อุณหภูมิห้องพร้อมแกว่งคนจนอุณหภูมิไม่เกิน 45°C อีกแล้วให้ตั้งทิ้งไว้ 5–10 นาที (ตอนนี้อุณหภูมิตควรลดลงเรื่อย ๆ)

ทำปฏิกิริยาให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์โดยนำไปรีฟลักซ์ ตามภาพที่ 3 ด้วย Bunsen burner (เติม boiling stone) โดยใช้ไฟอ่อนประมาณ 10–15 นาที ตรวจสอบว่ายังมี  $\text{KMnO}_4$  เหลืออยู่หรือไม่ โดยหยดส่วนผสมที่ต้มอยู่ลงไปบนกระดาษกรอง 1 หยด ถ้ายังมีวงแหวนสีม่วงอยู่ โดยรอบตะกอนสีน้ำตาลของ manganese dioxide แสดงว่า  $\text{KMnO}_4$  ยังมีเหลืออยู่ ให้เติม sodium bisulfite ลงไปที่ละน้อยจนกว่าสีม่วงจะหายไป

กรองเอาตะกอนสีน้ำตาลของแมงกานีสไดออกไซด์ออก ล้างตะกอนด้วยน้ำจำนวนเล็กน้อย ระเหย filtrate ที่กรองได้ให้น้ำออกไปจนเหลือสารละลายประมาณ 65 มล. (ถ้า filtrate มีสีให้เติมผงถ่านลงไปฟอกเล็กน้อย กรองเอาผงถ่านออก) เมื่อสารละลายเย็นดีแล้ว ค่อย ๆ เติม conc. HCl ลงไปจนสารละลายเปลี่ยนสีกระดาษลิตมัสเป็นสีแดง จากนั้นเติม conc. HCl ลงไปอีก 15 มล. แล้วทิ้งให้สารละลายเย็นลงจะได้ตะกอนสีขาว กรองตะกอนออก โดยใช้ suction flask จะได้ adipic acid ออกมาเป็นของแข็งสีขาวจุดหลอมเหลว 152–153°C ตกผลึกใหม่โดยใช้สารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำ ชั่งน้ำหนักผลึกเมื่อแห้ง และคำนวณผลผลิตที่ได้เป็นร้อยละ

## คำถามท้ายบท

1. จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงใดคาร์บอกซิลิกที่อาจเกิดขึ้นเมื่อทำออกซิเดชันของ cyclohexanol ไปเป็น cyclohexanone ในสภาวะที่รุนแรงกว่าที่ใช้ในการทำการทดลองนี้
2. เมื่อแยก cyclohexanone ที่ได้จากปฏิกิริยาออกมาโดยการกลั่น เหตุใดจึงต้องใส่เกลือ NaCl ลงไปใน distillate ที่กลั่นได้
3. ขณะทำการออกซิไดส์ cyclohexanone ต้องปรับอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 55–56°C ถ้าเกิดผู้ทำการทดลองนำสารที่กำลังเกิดปฏิกิริยาไปแช่เย็นให้อุณหภูมิต่ำมากเป็นเวลานานคาดว่า จะเกิดอะไรขึ้น
4. จงคาดคะเนสารผลิตภัณฑ์ที่อาจเกิดขึ้นได้เมื่อทำออกซิเดชันของ 1-methylcyclohexanone ด้วย  $\text{KMnO}_4$  ในต่างแก้ว
5. จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่ควรได้จากการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ข้างล่างนี้ด้วยกรดโครมิก



## เอกสารอ้างอิง

H.O. House, "Modern Synthetic Reactions", 2nd ed., California : W.A. Benjamin, 1972.

