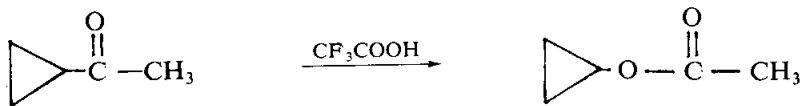
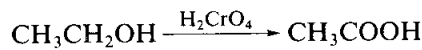


# บทที่ 4 ออกซิเดชัน (Oxidation)

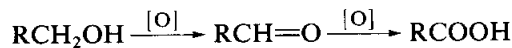
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ในความหมายทั่วไปหมายถึงการที่สารสูญเสียอิเล็กตรอนออกไปจากตัวสารนั่นเอง ทางเคมีอนินทรีย์ (inorganic chemistry) เมื่ออะตอมใดถูกออกซิไดส์จะเห็นได้ชัดว่าสารนั้นสูญเสียอิเล็กตรอนไปโดยดูค่าเลขออกซิเดชัน (oxidation number) ว่าเป็นบวกมากขึ้น เช่น



สำหรับสารประกอบอินทรีย์นั้นเมื่อคาร์บอนใดถูกออกซิไดส์เราไม่สามารถพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของคาร์บอนได้ แต่มีวิธีง่าย ๆ ที่จะพิจารณาว่าสารอินทรีย์นั้น ๆ ถูกออกซิไดส์ โดยดูว่าโมเลกุลของสารอินทรีย์ตั้งต้นนั้นมีจำนวนออกซิเจนเพิ่มขึ้น หรือมีจำนวนไฮโดรเจนลดลงหรือไม่ดังตัวอย่าง

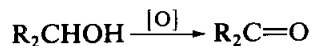


ปฏิกิริยาออกซิเดชันพบมากในการสังเคราะห์ทางเคมีอนินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับพวกแอลกอฮอล์ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการที่แอลกอฮอล์สามารถถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารอื่น เช่น อัลดีไฮด์ (aldehyde) คีโตน (ketone) และกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ได้ง่าย 1° แอลกอฮอล์ ถูกออกซิไดส์เป็นอัลดีไฮด์ ในขณะที่อัลดีไฮด์อาจถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก



1° แอลกอฮอล์      อัลดีไฮด์                      กรดคาร์บอกซิลิก

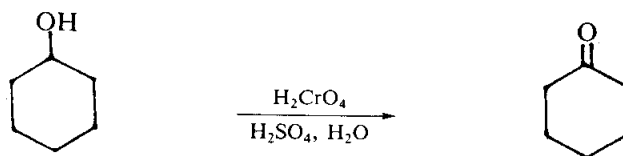
สำหรับ 2° แอลกอฮอล์เมื่อถูกออกซิไดส์จะให้คีโตน



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

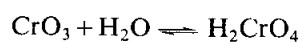
### การออกซิไดส์ cyclohexanol ไปเป็น cyclohexanone

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

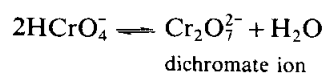
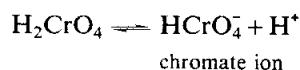


ดังกล่าวแล้วว่าในปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นสารตั้งต้นจะต้องสูญเสียหรือปล่อยอิเล็กตรอนออกมา ในการทดลองปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อเรานำแอลกอฮอล์ที่ตั้งต้น มาทำปฏิกิริยากับสารที่สามารถรับอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากแอลกอฮอล์ได้ สารพวกนี้เรียกดัวออกซิไดส์ (oxidising agent) ดัวออกซิไดส์จะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนทำให้ตัวเองถูกรีดิวซ์ไป ดัวออกซิไดส์ในที่นี้จะเป็นกรดโครมิก (chromic acid,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ )

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

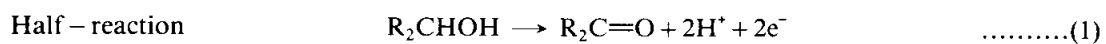


กรดโครมิกอาจอยู่ใน monomeric acid chromate ion และสามารถเกิด dimerize ไปเป็น dichromate ion ในสารละลายของกรดโครมิกจะมีรูปแบบไหนมากกว่า ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นสูงเกิน  $10^{-2}$  ในสารละลายกรดโครมิก จะมีส่วนที่เป็น dichromate ion อยู่มากกว่า

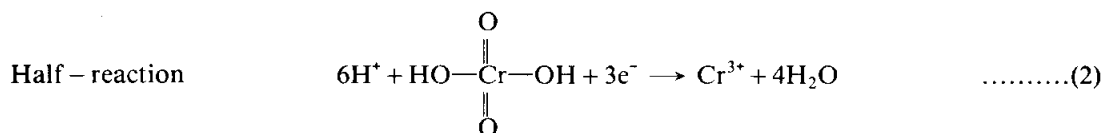


เราอาจเตรียมสารละลายของกรดโครมิกได้อีกวิธีหนึ่งคือละลาย  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  หรือ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Sodium or Potassium dichromate) ในกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) หรือกรดแอซีติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ในปริมาณมากเกินพอ

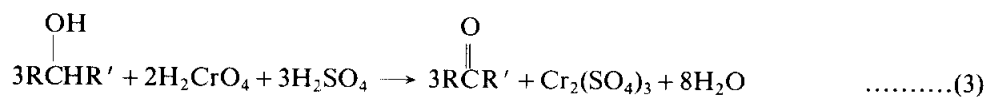
เมื่อพิจารณาดูปฏิกิริยาการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ไปเป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตนแล้วนั้นพบว่า จะมีการสูญเสียหรือให้อิเล็กตรอนจากแอลกอฮอล์ไปเพียง 2 อิเล็กตรอนเท่านั้น



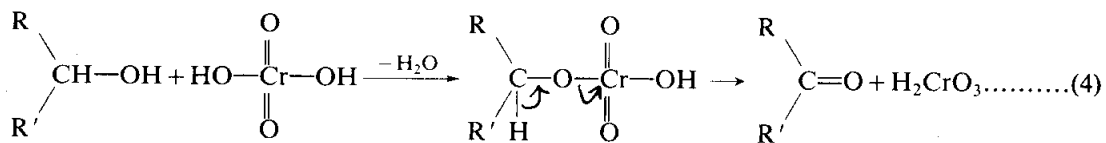
แต่ในปฏิกิริยานั้นพบว่าเดิมโครเมียมมี oxidation state เป็น  $\text{Cr}^{6+}$  หลังเกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $\text{Cr}^{3+}$  นั่นคือรับอิเล็กตรอนมา 3 ตัวด้วยกัน



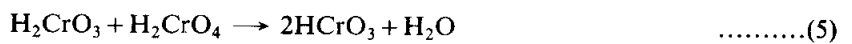
เมื่อนับจำนวนอิเล็กตรอนที่แอลกอฮอล์ปล่อยออกมาตามสมการ (1) จะเห็นว่าไม่ตรงกับที่โครเมียมรับเข้าไปตามสมการ (2) ดังนั้นเพื่อให้การใช้ปริมาณสารในการทำปฏิกิริยาเป็นไปอย่างสมดุลพอดีกัน (stoichiometry) จึงจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ 2 equivalent (ให้  $2 \times 3 = 6$  อิเล็กตรอน) ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดโครมิก 2 equivalent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



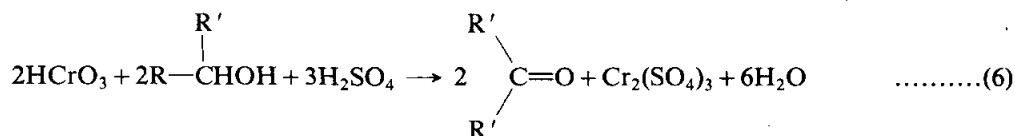
**กลไกการเกิดปฏิกิริยา** เชื่อว่าแอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับกรดโครมิกให้ได้เป็นโครเมตเอสเทอร์ (chromate ester) ก่อนแล้วโครเมตเอสเทอร์สลายตัวให้คีโตน



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



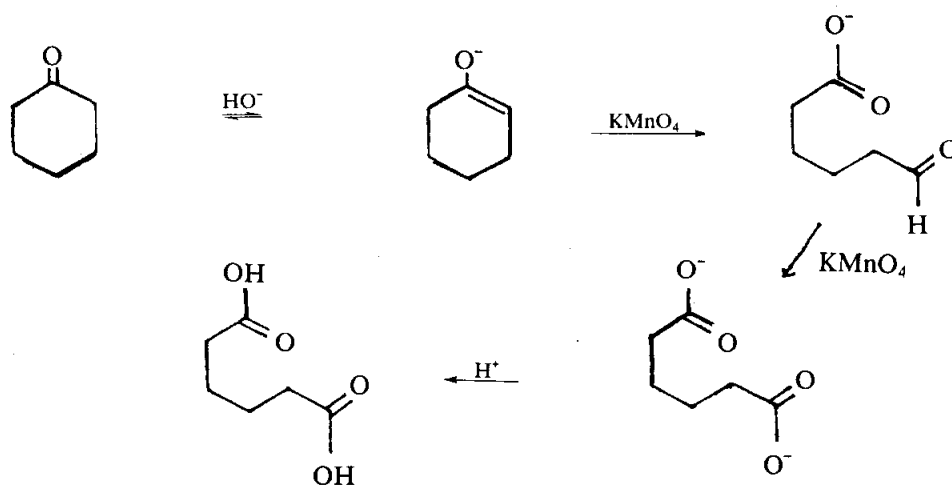
กรดของ  $\text{Cr}^{3+}$  ที่เกิดขึ้นสองโมล (mole) จะทำหน้าที่ออกซิไดส์สองโมลของแอลกอฮอล์ไปเป็น คีโตน



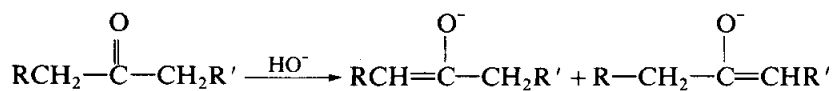
ฉะนั้นเมื่อรวมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยตลอดจะได้  $(4) + (5) + (6) = (3)$

### 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 ก่อนแล้วจึงเกิดออกซิเดชันที่พันธะระหว่างคาร์บอน-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. เติสารละลายของกรดโครมิกที่ตั้งทิ้งไว้จนเย็นลงไปในส่วนผสมนี้ที่เดียวพร้อมกันหมดพร้อมกับแกว่งคนให้ส่วนผสมทั้งหลายทำปฏิกิริยากัน ขณะเกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิของส่วนผสมจะสูงขึ้นเรื่อย ๆ และรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 55°C ให้แช่ส่วนผสมลงในน้ำเย็นหรือน้ำแข็ง ปรับอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 55 – 56°C โดยแกว่งคนพร้อมทั้งเอาสารละลายแช่หรือยกออกจากน้ำแข็ง เมื่อนำส่วนผสมมาแกว่งที่อุณหภูมิไม่สูงเกิน 60°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 ลงไปเพื่อทำให้ชั้นน้ำอิมัตว (0.2 กรัมของเกลือต่อหน้า 1 มล.) พร้อมกับแกว่งคน

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

ออกแล้วนำสารละลายที่ได้ไปกลั่นแบบธรรมดา เก็บเอาส่วนที่เป็น cyclohexanone ออกมาที่จุดเดือด 152–155°C เป็นของเหลวใสไม่มีสี

### ออกซิเดชันของ cyclohexanone ไปเป็น adipic acid

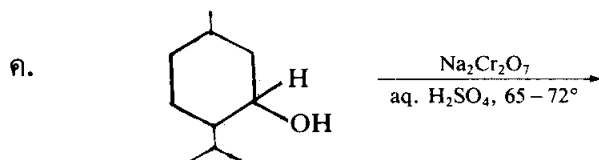
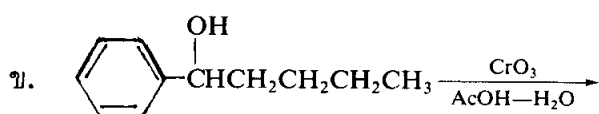
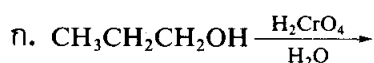
รวม cyclohexanone 9.8 กรัม (0.10 โมล) เข้ากับสารละลาย  $\text{KMnO}_4$  31.0 กรัม (0.2 โมล) ในน้ำ 250 มล. ใส่ลงใน Erlenmeyer flask ขนาด 500 มล. ค่อย ๆ เติม 3N NaOH 2 มล. ลงไปช้า ๆ พร้อมทั้งวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยาปรับให้อุณหภูมิอยู่ไม่เกิน 45°C โดยการนำลงแช่น้ำเย็นหรือยกออกวางที่อุณหภูมิห้องสลับกันตามเหมาะสม 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 ถ้ายังมีวงแหวนสีม่วงอยู่โดยรอบตะกอนสีน้ำตาลของ manganese dioxide แสดงว่า  $\text{KMnO}_4$  ยังมีเหลืออยู่ ให้เติม sodium bisulfite ลงไปที่ละน้อยจนกว่าสีม่วงจะหายไป

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

## คำถามท้ายบท

1. จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงใดคาร์บอกซิลิกที่อาจเกิดขึ้นเมื่อทำออกซิเดชันของ cyclohexanol ไปเป็น cyclohexanone ในสภาวะที่รุนแรงกว่าที่ใช้ในการทำทดลองนี้
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

Herbert O. House : “Modern Synthetic Reactions”, 2<sup>nd</sup> edition, California : W.A. Benjamin, 1972.

