

บทที่ 3

สารประกอบซัลเฟอร์และสารประกอบฟอสฟอรัส

3.1 สารประกอบซัลเฟอร์

ซัลเฟอร์เป็นธาตุหมู่ VI ในตารางธาตุเช่นเดียวกับออกซิเจน แต่อยู่แถวล่างถัดลงมา จากออกซิเจน ดังนั้นสมบัติทางเคมีของสารประกอบซัลเฟอร์ (sulfur compound) จึงควรคล้ายคลึงกับสมบัติทางเคมีของสารประกอบออกซิเจน แต่ตามความจริงแล้วไม่เป็นเช่นนั้นเสมอไป เพราะมีปัจจัยบางประการที่ทำให้สารประกอบซัลเฟอร์แตกต่างจากสารประกอบออกซิเจน ไปบ้าง เหตุผลที่สำคัญประการหนึ่งที่ทำให้สารประกอบซัลเฟอร์แตกต่างจากสารประกอบออกซิเจน คือ สภาพไฟฟ้าลบบ (electronegativity) ของซัลเฟอร์ต่ำกว่าของออกซิเจน สารประกอบซัลเฟอร์ที่จะกล่าวถึงในบทนี้คือ ไทออล ไทโออีเทอร์ และซัลเฟอร์อิลลิด

3.1.1 ไทออล ไทออล (thiol) หรือเมอร์แคปแทน (mercaptan) หรือไทโอแอลกอฮอล์ (thioalcohol) เป็นอนุพันธ์ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เช่นเดียวกับแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของน้ำ ไทออลมีสูตรทั่วไปคือ $R-SH$

ไทออลชนิดต่าง ๆ เกิดในธรรมชาติพร้อม ๆ กับสารประกอบซัลเฟอร์อื่น ๆ และปนอยู่ในน้ำมันดิบ นอกจากกลั่นอันนารังเก็จแล้ว สารประกอบซัลเฟอร์ยังเป็นอุปสรรคต่อการกลั่นปิโตรเลียมให้บริสุทธิ์อีกด้วย กล่าวคือ ซัลเฟอร์จะทำลายตัวเร่งโลหะในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) นอกจากนี้แล้วผลผลิตของปิโตรเลียมซึ่งมีซัลเฟอร์เจือปน เมื่อถูกเผาไหม้ จะให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมา ดังนั้นปัญหาใหญ่ในการทำให้ปิโตรเลียมบริสุทธิ์ก็คือ ปัญหาการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ วิธีกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในปัจจุบันคือ การขจัดซัลเฟอร์ด้วยไฮโดรเจนและมีตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งเป็นผลผลิตพลอยได้จากการกำจัดซัลเฟอร์มักนำไปใช้ผลิตเป็นกรดซัลฟิวริกซึ่งจะถูกนำมาใช้ในกระบวนการทำให้สารอื่นบริสุทธิ์ต่อไป

3.1.1.1 การเรียกชื่อ หมู่ฟังก์ชันนัล -SH มีชื่อเรียกในระบบชื่อสามัญ (common name) ว่า หมู่เมอร์แคปโท (mercapto group) หรือหมู่ซัลไฟไฮเดรล (sulfhydryl group) สารประกอบที่มีหมู่ -SH มีชื่อเรียกในระบบชื่อสามัญว่า alkyl mercaptan (เปรียบเทียบกับ การเรียกชื่อสามัญของแอลกอฮอล์ว่า alkyl alcohol)

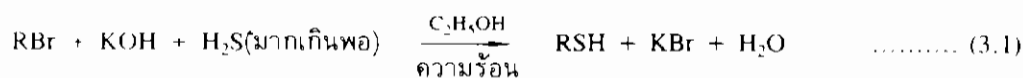
หมู่ฟังก์ชันนัล -SH มีชื่อเรียกในระบบ IUPAC ว่า หมู่ไทออล (thiol group) การเรียกชื่อสารประกอบที่มีหมู่ -SH ในระบบ IUPAC ให้เรียกชื่อส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนว่า แอลเคน (ใช้หลักเกณฑ์การเรียกชื่อเช่นเดียวกับแอลกอฮอล์) แล้วเติมคำลงท้ายว่า -thiol ดังตัวอย่างในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 การเรียกชื่อไทออล

สารประกอบ	ชื่อสามัญ	ชื่อ IUPAC
CH ₃ SH	methyl mercaptan	methanethiol
CH ₃ CH ₂ SH	ethyl mercaptan	ethanethiol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	n-propyl mercaptan	1-propanethiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutyl mercaptan	2-methyl-1-propanethiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isopentyl mercaptan	3-methyl-1-butanethiol
CH ₂ =CHCH ₂ SH	allyl mercaptan	2-propenethiol

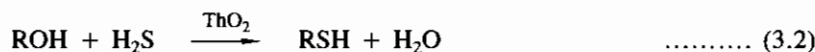
3.1.1.2 การเตรียม

(1) ปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลโบรไมด์หรือแอลคิลไอโอไดด์กับโพแทสเซียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังสมการ 3.1

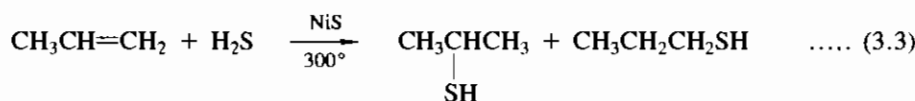


โพแทสเซียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (KHS) เตรียมได้จากการผ่านก๊าซ H₂S ลงไปในสารละลาย KOH ในแอลกอฮอล์

(2) ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 400° โดยมีทอเรีย (thoria) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 3.2

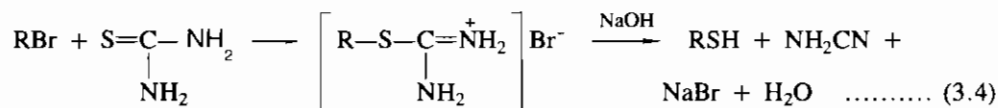


(3) ปฏิกริยาระหว่างแอลคีนกับไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยมีนิกเกิลซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 3.3



สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาในสมการ 3.3 คือ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{SH} \end{array}$ ซึ่งเป็นไปตามกฎมาร์คอฟนิกอฟ มีกลไกแบบไอออนิก แต่ถ้าใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งเป็นผลตรงข้ามกับกฎมาร์คอฟนิกอฟ มีกลไกแบบฟรีแรดิคัล

(4) ปฏิกริยาการสลายเกลือ S-alkylisothiuronium ด้วยด่าง เกลือ S-alkylisothiuronium เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลเฮไลต์ (ควรเป็นโบรมाइด์หรือไอโอดाइด์) กับไทโอยูเรีย ดังสมการ 3.4



3.1.1.3 สมบัติทางกายภาพ ไทออลทุกชนิดมีสถานะเป็นของเหลว (ยกเว้นมีเทนไทออลซึ่งเป็นแก๊ส) ไม่มีสี ระเหยง่าย มีกลิ่นน่ารังเกียจ เช่น กลิ่นไข่น้ำของไฮโดรเจนซัลไฟด์ กลิ่นตัวสก็งค์ซึ่งเป็นกลิ่นของ 3-methyl-1-propanethiol กลิ่นหัวหอมซึ่งเป็นกลิ่นของ 1-propanethiol และกลิ่นกระเทียมของ alkyl mercaptan เป็นต้น

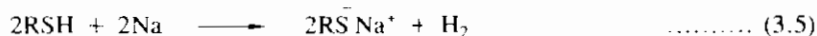
ไทออลมีจุดเดือดต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน ตัวอย่างเช่น ethanethiol มีจุดเดือด 35° แต่เอทานอลมีจุดเดือด 78.5° สาเหตุก็คือสารประกอบไทออลมีแรงดึงดูดต่อกันน้อยมาก ซัลเฟอร์อะตอมมีสภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity) ต่ำกว่าออกซิเจนอะตอม ดังนั้นพันธะไฮโดรเจนระหว่างซัลเฟอร์และไฮโดรเจนจึงไม่แข็งแรงเท่ากับพันธะไฮโดรเจนระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจน ความแตกต่างของจุดเดือดระหว่างไทออลกับแอลกอฮอล์จะน้อยลงเมื่อโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น

ไทออลละลายน้ำได้น้อยกว่าแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน เพราะไทออลไม่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้นั่นเอง

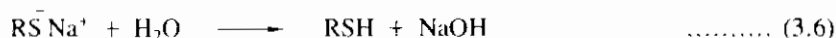
ถ้าคิดในแง่สภาพไฟฟ้าลบบของซัลเฟอร์ซึ่งต่ำกว่าของออกซิเจนแล้ว อาจจะแปลกใจเมื่อพบว่าไทออลเป็นกรดแก่กว่าแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน ตัวอย่างเช่น ethanethiol มีค่า K_a เท่ากับ 10^{-11} ส่วนเอทานอลมีค่า K_a เท่ากับ 10^{-17} นอกจากนี้แล้วยังพบพฤติกรรมทำนองเดียวกันนี้อีก คือ H_2S เป็นกรดแก่กว่า H_2O HCl เป็นกรดแก่กว่า HF และ PH_3 เป็นกรดแก่กว่า NH_3 สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ ก็เพราะธาตุแอมบในตารางธาตุสร้างพันธะกับไฮโดรเจนได้แข็งแรงกว่า และพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับธาตุแอมบนั้นก็สั้นกว่าพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับธาตุแอมบ ดังนั้นการแตกตัวเป็นไอออนของพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับธาตุแอมบจึงต้องการพลังงานสูงกว่าการแตกตัวเป็นไอออนของพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับธาตุแอมบ (พลังงานสลายพันธะ $S-H = 80$ กิโลแคลอรี/โมล พลังงานสลายพันธะ $O-H = 100$ กิโลแคลอรี/โมล)

3.1.1.4 สมบัติทางเคมี เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาเคมีของไทออลกับของแอลกอฮอล์แล้วพบว่าไทออลและแอลกอฮอล์มีสมบัติในการทำปฏิกิริยาได้คล้ายคลึงกันหลายปฏิกิริยา สาเหตุก็เพราะธาตุซัลเฟอร์และธาตุออกซิเจนอยู่ในหมู่เดียวกันในตารางธาตุนั้นเอง แต่มีข้อยกเว้นคือไทออลและแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์ชนิดเดียวกัน แต่ให้ผลผลิตแตกต่างกัน

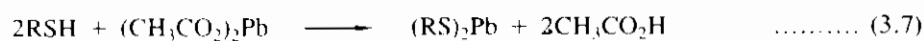
(1) **ปฏิกิริยากับโลหะแอลคาไล** เมื่อไทออลทำปฏิกิริยากับโลหะแอลคาไล (alkali metal) จะให้เมอร์แคปไทด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ 3.5



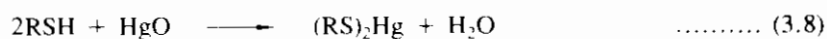
เกลือแอลคาไลเมอร์แคปไทด์เมื่อถูกน้ำจะสลายตัว ดังสมการ 3.6



(2) **ปฏิกิริยากับเกลือของโลหะหนัก** เมื่อให้ไทออลทำปฏิกิริยากับสารละลายของเกลือของโลหะหนัก เช่น ตะกั่วแอซิเตต (lead acetate) จะให้ตะกอนของเมอร์แคปไทด์ ดังสมการ 3.7

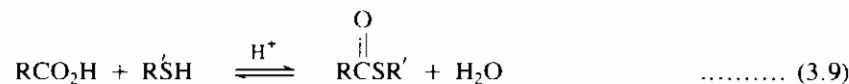


นอกจากนี้เมื่อละลายปรอท (II) ออกไซด์ในน้ำ และให้ทำปฏิกิริยากับไทออล จะได้ปรอทเมอร์แคปไทด์ดังสมการ 3.8



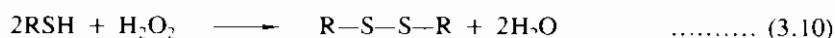
ปฏิกิริยาในสมการ 3.8 เป็นที่มาของชื่อเมอร์แคพแทน (mercurius แปลว่า ปรอท, captan แปลว่า จับ) พวกเมอร์แคปไทด์ของโลหะหนักเป็นสารประกอบโคเวเลนต์ (covalent compound)

(3) **ปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก** ไทออลทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกโดยมีกรดอินทรีย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ไทออลเอสเทอร์ (thiolester) ดังสมการ 3.9



ในภาวะสมดุล ปฏิกิริยาจะย้อนมาทางซ้าย ถ้าใช้กรดคลอไรด์ (acid chloride) แทนกรดคาร์บอกซิลิกอาจได้ผลผลิตของไทออลเอสเทอร์สูงขึ้น

(4) **ปฏิกิริยาออกซิเดชัน** สารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะขึ้นอยู่กับตัวออกซิไดส์ที่ใช้ ถ้าใช้ตัวออกซิไดส์อย่างอ่อน เช่น อากาศ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทองแดง (II) ออกไซด์ หรือโซเดียมไฮโปคลอไรด์ (NaOCl) จะได้ผลผลิตเป็นไดแอลคิลไดซัลไฟด์ (dialkyl-disulfide) ดังสมการ 3.10



ถ้าใช้ตัวออกซิไดส์อย่างแรง เช่น กรดไนตริก หรือกรดเพอร์ไอโอดิก (HIO₄) จะได้กรดซัลโฟนิก ดังสมการ 3.11

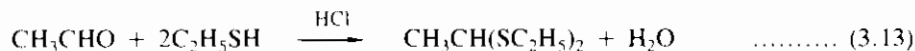


(5) **ปฏิกิริยากับรานีนิกเกิล** ซัลเฟอร์ในไทออลจะถูกขจัดออกไปได้เมื่อทำปฏิกิริยากับรานีนิกเกิล (Raney nickel) ดังสมการ 3.12

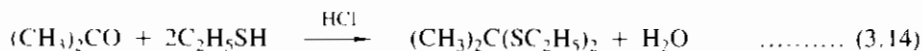


ปฏิกิริยาการขจัดซัลเฟอร์ (desulfurization) มีขั้นตอนดังนี้คือ ซัลเฟอร์อะตอมจะเข้าเกาะที่ผิวหน้าของนิกเกิลก่อน แล้วพันธะ C-S จะแตกหักกลายเป็นฟรีแรดดิคัลขึ้น และในที่สุดจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation)

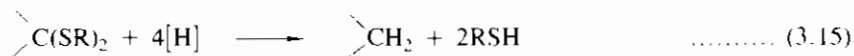
(6) **ปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตน** ไทออลทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนโดยมีกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลผลิตประเภทเมอร์แคปทัล (mercaptal) หรือประเภทเมอร์แคปทอล (mercaptol) ตามลำดับ เช่น อีเทนไทออลทำปฏิกิริยากับแอซิแทลดีไฮด์ (acetaldehyde) ได้ diethylmethyl mercaptal ดังสมการ 3.13



แต่ถ้าให้ไอโธนไทออลทำปฏิกิริยากับแอซีโธน จะได้ diethyldimethyl mercaptol ดังสมการ 3.14



เมื่อกั่นไหลกลับ (reflux) เมอร์แคพแทลหรือเมอร์แคพทอลในเอทานอลโดยมีรานิติกเกิดซึ่งผ่านแก๊สไฮโดรเจนมาใหม่ ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการแทนที่หมู่ไทออลด้วยไฮโดรเจนอะตอม ดังสมการ 3.15



จะเห็นว่าปฏิกิริยาในสมการ 3.15 เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่เมทิลีน (methylene group, $-\text{CH}_2$) เช่นเดียวกับปฏิกิริยา Clemmensen reduction และปฏิกิริยา Wolff-Kishner reduction

หมู่แอลดีไฮด์จะได้รับการคุ้มครอง (protect) ในสารละลายที่เป็นกรดโดยให้อยู่ในรูปของเมอร์แคพแทล และสามารถเปลี่ยนกลับคืนเป็นหมู่แอลดีไฮด์ดั้งเดิมได้ โดยให้เมอร์แคพแทลทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกคลอไรด์ (mercuric chloride) ซึ่งมีแคดเมียมคาร์บอเนตผสมอยู่ด้วย

3.1.2 ไทโออีเทอร์ แอลคิลซัลไฟด์ (alkyl sulfide) หรือไทโออีเทอร์ (thioether) มีสูตรทั่วไปคือ $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ ไทโออีเทอร์คล้ายกับอีเทอร์มาก ต่างกันที่อะตอมของซัลเฟอร์และอะตอมของออกซิเจนเท่านั้น แต่ไทโออีเทอร์ก็มีสมบัติที่แตกต่างจากอีเทอร์หลายประการด้วยกัน

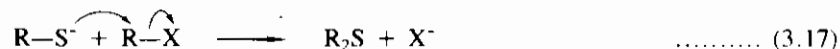
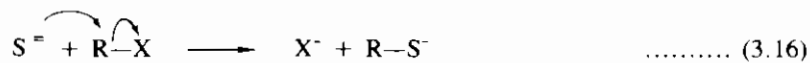
3.1.2.1 การเรียกชื่อ การเรียกชื่อสามัญ ให้เรียกเป็น alkyl sulfide หรือ alkyl thioether

ส่วนการเรียกชื่อในระบบ IUPAC ให้เลือกโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีซัลเฟอร์เกาะอยู่ด้วยเป็นโซ่หลัก แล้วเรียกชื่อโซ่หลักนี้ว่า alkane หมู่แอลคิลที่เกาะกับซัลเฟอร์เป็นโซ่กิ่งให้เรียกว่า alkylthio นำหน้าชื่อโซ่หลัก เช่น

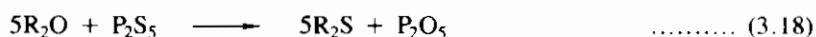
สารประกอบ	ชื่อสามัญ	ชื่อ IUPAC
CH_3SCH_3	dimethyl sulfide dimethyl thioether	methylthiomethane
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$	diethyl sulfide diethyl thioether	ethylthioethane

3.1.2.2 การเตรียม

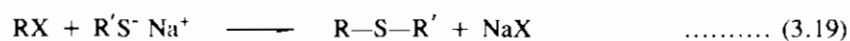
(1) โดยการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาระหว่างโพแทสเซียมซัลไฟด์กับแอลคิลเฮไลด์ ดังสมการ 3.16 และ 3.17



(2) โดยการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาระหว่างอีเทอร์กับฟอสเพอรัสเพนทะซัลไฟด์ ดังสมการ 3.18



(3) โดยการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลเฮไลด์กับโซเดียมเมอร์แคปไทด์ (sodium mercaptide) ดังสมการ 3.19



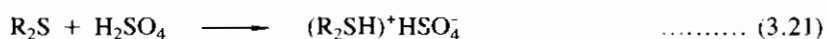
(4) โดยการผ่านไธออลไปบนส่วนผสมของอะลูมินา (alumina, Al_2O_3) กับสังกะสีซัลไฟด์ (Zinc sulfide, ZnS) ที่อุณหภูมิ 300° ดังสมการ 3.20



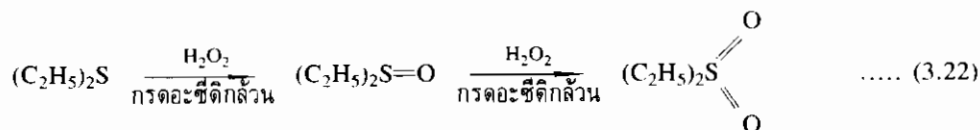
3.1.2.3 สมบัติทางกายภาพ ไทโออีเทอร์เป็นน้ำมันที่มีกลิ่นน่ารังเกียจ ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

3.1.2.4 สมบัติทางเคมี

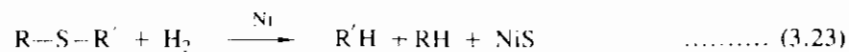
(1) **ปฏิกิริยากับกรด** ไทโออีเทอร์เป็นเบสอ่อนเช่นเดียวกับอีเทอร์ จึงทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือซัลโฟเนียม (sulfonium salt) ดังสมการ 3.21



(2) **ปฏิกิริยาออกซิเดชัน** ไทโออีเทอร์ถูกออกซิไดส์กลายเป็นซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) ซัลฟอกไซด์ถูกออกซิไดส์ต่อไปจะได้ซัลโฟน (sulfone) ดังตัวอย่างในสมการ 3.22

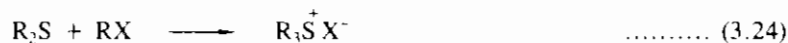


(3) **ปฏิกิริยาการขจัดซัลเฟอร์** ไทโออีเทอร์เกิดปฏิกิริยาการขจัดซัลเฟอร์ เมื่อให้ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโดยมีรานีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 3.23



(4) **ปฏิกิริยาการเพิ่ม** ไทโออีเทอร์ทำปฏิกิริยาการเพิ่มกับโบรมีน ได้ผลผลิตเป็นแอลคิลซัลไฟด์ไดโบรมไนด์ (alkyl sulfide dibromide, R_2SBr_2)

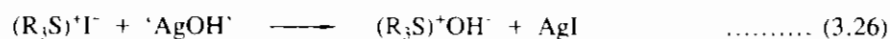
นอกจากนี้แล้ว ไทโออีเธอร์ยังทำปฏิกิริยาการเพิ่มกับแอลคิลเฮไลด์ ได้ผลผลิตเป็นเกลือซัลโฟเนียม ดังสมการ 3.24



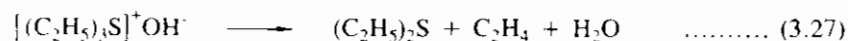
เมื่อให้ความร้อนแก่เกลือซัลโฟเนียม เกลือซัลโฟเนียมจะสลายตัวให้ไทโออีเทอร์กับแอลคิลเฮไลด์ ดังสมการ 3.25



เมื่อให้เกลือซัลโฟเนียมเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับเงินออกไซด์ที่ขึ้น จะได้เกลือซัลโฟเนียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ 3.26



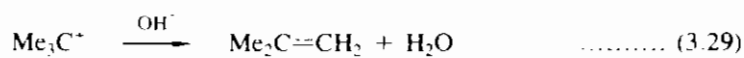
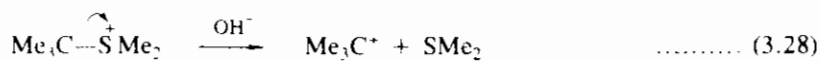
ซัลโฟเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสแก่ เมื่อได้รับความร้อนจะสลายตัวให้ไทโออีเทอร์กับแอลคีน ดังสมการ 3.27



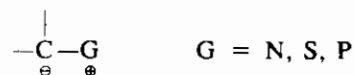
กลไกปฏิกิริยาของสมการ 3.27 เชื่อกันว่ามีกลไกแบบ E2 ดังต่อไปนี้



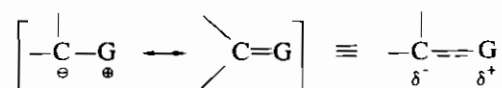
หรืออาจมีกลไกแบบ E1 ถ้าหากหมู่แอลคิลมีโครงสร้างที่เอื้ออำนวย ดังสมการ 3.28 และ 3.29



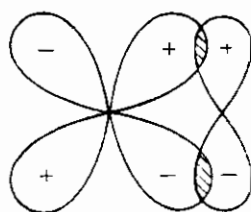
3.1.3 ซัลเฟอร์อิลลิด อิลลิด (ylide) คือสารประกอบที่มีประจุลบที่คาร์บอนและมีประจุบวกที่เฮเทอโรอะตอมที่อยู่ติดกัน เฮเทอโรอะตอมในอิลลิดได้แก่ N, P และ S อิลลิดมีชื่อเรียกตามเฮเทอโรอะตอมดังนี้ ถ้าเฮเทอโรอะตอมเป็นไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ หรือฟอสเฟอรัส อิลลิดจะมีชื่อเรียกเป็นไนโตรเจนอิลลิด หรือซัลเฟอร์อิลลิด หรือฟอสเฟอรัสอิลลิดตามลำดับ



อิลลิดมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ไฮบริดซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างเรโซแนนซ์สองแบบคือ แบบมีขั้วและแบบไม่มีขั้ว ดังต่อไปนี้

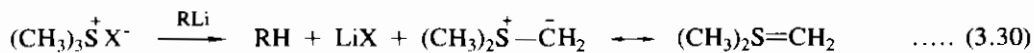


เป็นที่เชื่อกันว่า d-ออร์บิทัลที่ว่างเปล่าของซัลเฟอร์หรือฟอสเฟอรัสอะตอมเข้าร่วมในการสร้างพันธะกับอเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล เกิดเป็น p-d π bond ทำให้มีเสถียรภาพยิ่งขึ้น ดังภาพ 3.1



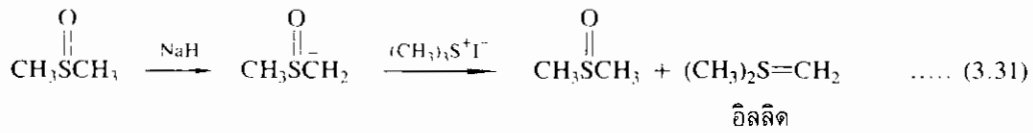
ภาพ 3.1 p-d π bond

3.1.3.1 การเตรียม ซัลเฟอร์อิลลิดเตรียมได้จากเกลือซัลโฟเนียม โดยใช้เบสดีดัลฟาไฮโดรเจนออกจากเกลือซัลโฟเนียม อิลลิดที่ได้จากตัวอย่างในสมการ 3.30 เรียกว่า dimethylsulfonium methylene

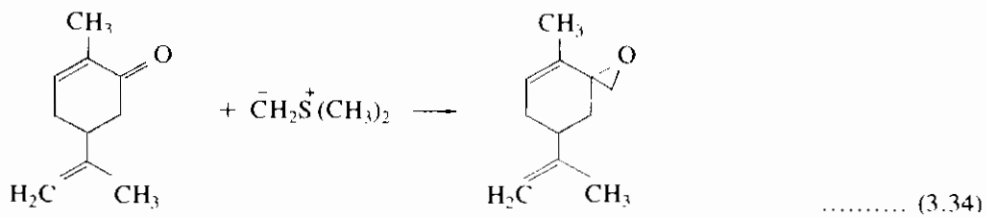
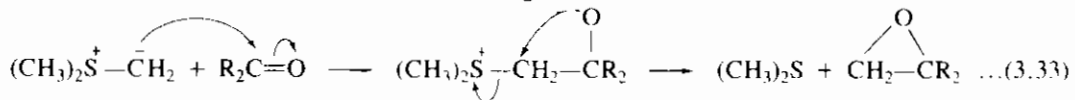
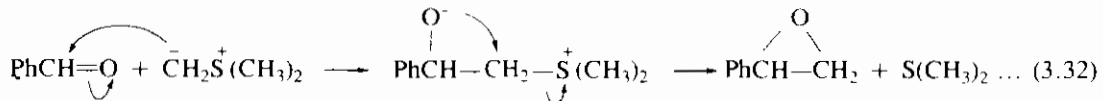


เบสที่ให้ผลดีที่สุดคือ methylsulfinyl carbanion ($\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}^-\text{CH}_2$) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยา

ระหว่าง dimethyl sulfoxide (DMSO, $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCH}_3$) กับ NaH หรือ NaNH₂ ดังสมการ 3.31

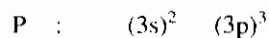
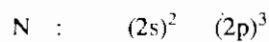


3.1.3.2 สมบัติทางเคมี ซัลเฟอร์อิลลิตทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตน (ไม่ว่าจะเป็นคีโตนอิ่มตัว หรือ conjugated ketone หรือ unconjugated ketone) ให้ผลผลิตประเภทอีพอกไซด์ ดังตัวอย่างในสมการ 3.32, 3.33 และ 3.34



3.2 สารประกอบฟอสเฟอรัส

ธาตุไนโตรเจนและธาตุฟอสเฟอรัสอยู่ในหมู่ V ของตารางธาตุ มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดหรือเวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) เท่ากัน คือ ห้าอิเล็กตรอน การจัดตัวของเวเลนซ์อิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่าง ๆ ของไนโตรเจนและฟอสเฟอรัส เป็นดังนี้



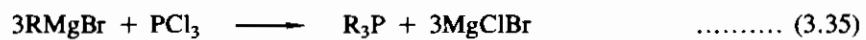
ดังนั้น สารประกอบไนโตรเจน (nitrogen compound) และสารประกอบฟอสเฟอรัส (phosphorus compound) จึงควรมีสมบัติทางเคมีอินทรีย์ที่เหมือนกันอยู่บ้าง ส่วนความแตกต่างนั้นก็มียุหลายอย่าง เช่น ไนโตรเจนมีพันธะได้มากที่สุดเพียงสี่พันธะ (ไนโตรเจนไม่มี d-ออร์บิทัล) แต่ฟอสเฟอรัสมีได้สามพันธะ (เช่น PH_3) สี่พันธะ (เช่น R_4P^+ : sp^3 -ไฮบริดเซชัน, tetrahedron) ห้าพันธะ (เช่น PCl_5 : sp^3d -ไฮบริดเซชัน, trigonal bipyramid) และหกพันธะ (เช่น PF_6^- : sp^3d^2 -ไฮบริดเซชัน, octahedron) ธาตุฟอสเฟอรัสในสารประกอบส่วนใหญ่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ถึงแม้ว่า PH_3 และ NH_3 มีโครงสร้างแบบพีระมิดเหมือนกัน แต่

มุมพันธะของสารประกอบฟอสเฟอรัสจะเล็กกว่ามุมพันธะของสารประกอบไนโตรเจน กล่าวคือ มุม HPH ของ PH_3 เท่ากับ 93° แต่มุม HNH ของ NH_3 เท่ากับ 107° แสดงว่าอเล็กตรอนคู่อิสระ ($3s^2$) ในสารประกอบฟอสเฟอรัสที่มีสามพันธะมีส่วนร่วมไฮบริดเซชันน้อยกว่าอเล็กตรอนคู่อิสระ ($2s^2$) ในสารประกอบไนโตรเจนที่มีสามพันธะ สารประกอบฟอสเฟอรัสที่จะกล่าวถึงในบทนี้คือ ฟอสฟีน และฟอสเฟอรัสอิลลิด

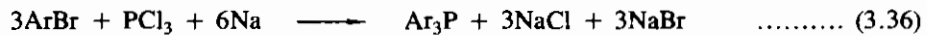
3.2.1 ฟอสฟีน ฟอสฟีน (phosphine) มีสูตรทั่วไปคือ PH_3 ไฮโดรเจนในฟอสฟีนถูกแทนที่ได้ด้วยหมู่แอลคิล ซึ่งมีชื่อเรียกเป็นอนุพันธ์ของฟอสฟีนดังนี้

RPH_2	alkylphosphine
R_2PH	dialkylphosphine
R_3P	trialkylphosphine

3.2.1.1 การเตรียม trialkylphosphine เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรีนยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard reagent) ที่มากเกินไปกับ phosphorus trichloride วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมที่สะดวกที่สุด ดังสมการ 3.35



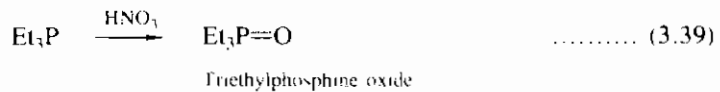
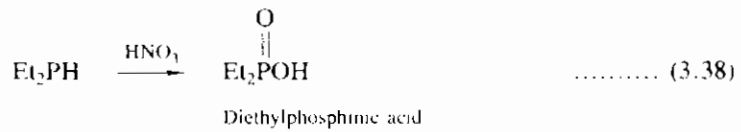
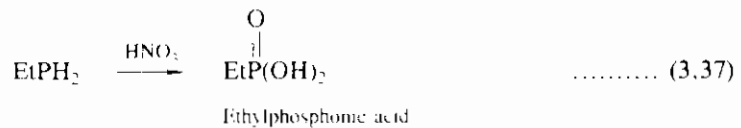
ปฏิกิริยาในสมการ 3.35 ใช้เตรียม triarylphosphine ได้ด้วย แต่ต้องใช้ ArMgBr แทน RMgBr triarylphosphine ยังมีวิธีเตรียมอีกวิธีหนึ่งดังสมการ 3.36



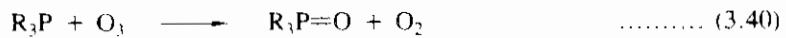
3.2.1.2 สมบัติทางกายภาพ แอลคิลฟอสฟีนทุกชนิด (ยกเว้น methylphosphine ซึ่งมีสถานะแก๊ส) มีสถานะของเหลวหรือของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ไม่มีสีและมีกลิ่นน่ารังเกียจ

3.2.1.3 สมบัติทางเคมี ฟอสฟีนเป็นเบสอ่อนกว่าอะมีนที่มีหมู่แอลคิลเหมือนกัน สภาพเบส (basicity) ของแอลคิลฟอสฟีนเป็นไปตามลำดับดังนี้ $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ซึ่งไม่สอดคล้องกับลำดับของสภาพเบสของอะมีนคือ $2^\circ > 1^\circ > 3^\circ > \text{NH}_3$ สภาพเบสที่แตกต่างกันระหว่างฟอสฟีนและอะมีนอธิบายได้ว่า การห้อมล้อมของตัวทำละลายหรือปรากฏการณ์ซอลเวชัน (solvation effect) ในฟอสฟีนมีความสำคัญน้อยกว่าในอะมีน และเนื่องจากฟอสเฟอรัสอะตอมมีขนาดใหญ่กว่าไนโตรเจนอะตอม ฟอสเฟอรัสจึงเกิดสภาพมีขั้วได้ (polarizability) ได้ดีกว่าไนโตรเจน เหตุผลอีกประการหนึ่งก็คือ การเพิ่มหมู่แอลคิลให้กับไนโตรเจนซึ่งเป็นอะตอมขนาดเล็ก ถึงแม้ว่าจะเพิ่มการเหนี่ยวนำของหมู่แอลคิลก็ตาม แต่จะเป็นการเพิ่มความเกะกะให้กับไนโตรเจนอะตอมด้วย

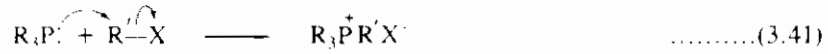
(1) **ปฏิกิริยากับออกซิเจน** ฟอสฟีนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ง่าย ทำให้เกิดการลุกไหม้ได้เอง แต่ถ้าใช้กรดไนตริกเป็นตัวออกซิไดส์จะควบคุมปฏิกิริยาออกซิเดชันไว้ได้ โดยไม่เกิดการลุกไหม้ ดังสมการ 3.37, 3.38 และ 3.39



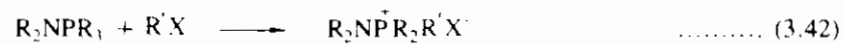
นอกจากนี้แล้ว tertiary phosphine ยังถูกออกซิไดส์ได้ด้วยโอโซน ให้ผลผลิตเป็นฟอสฟีนออกไซด์ ดังสมการ 3.40



(2) **ปฏิกิริยากับแฮลคัลไฮไดด์** trialkylphosphine ทำปฏิกิริยากับแฮลคัลไฮไดด์ (ควรเป็นแฮลคัลไฮไดด์) ให้ผลผลิตเป็นเกลือฟอสโฟเนียม (phosphonium salt) กลไกปฏิกิริยาเป็นแบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ ดังสมการ 3.41



ฟอสฟีนตติยภูมิ (tert-phosphine) เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงกว่าอะมีนตติยภูมิ (tert-amine) ซึ่งพิสูจน์ได้โดยการให้ aminophosphine ทำปฏิกิริยากับแฮลคัลไฮไดด์ได้เกลือฟอสโฟเนียม แต่ไม่ได้เกลืออัมโมเนียม ดังสมการ 3.42

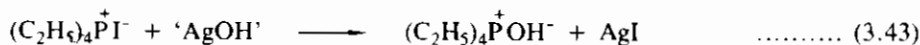


การที่ฟอสเฟอรัสเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงกว่า เพราะฟอสเฟอรัสมีขนาดอะตอมใหญ่กว่า ดังนั้นอิเล็กตรอนคู่อิสระ (lone pair of electrons) ของฟอสเฟอรัสจึงเกิดสภาพมีขั้วได้ (polarizability) ได้ง่ายกว่าอิเล็กตรอนคู่อิสระของไนโตรเจนอะตอม ดังภาพ 3.2

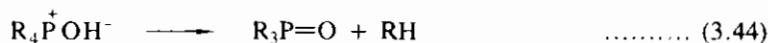


ภาพ 3.2 (ก) อะตอมสภาพเป็นกลาง (ข) อะตอมสภาพมีขั้วได้

เมื่อให้ฟอสโฟเนียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับเงินออกไซด์ที่ขึ้น จะให้ผลผลิตเป็นฟอสโฟเนียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ 3.43



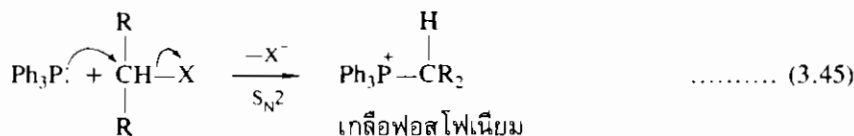
ฟอสโฟเนียมไฮดรอกไซด์จตุตถภูมิ (quarternary phosphonium hydroxide) เป็นเบสแก่เท่าเทียมกับอัมโมเนียมไฮดรอกไซด์จตุตถภูมิและโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อให้ความร้อนแก่ฟอสโฟเนียมไฮดรอกไซด์จตุตถภูมิ จะได้ผลผลิตเป็น trialkylphosphine oxide และไฮโดรคาร์บอน ดังสมการ 3.44



3.2.2 ฟอสเฟอรัลลิต

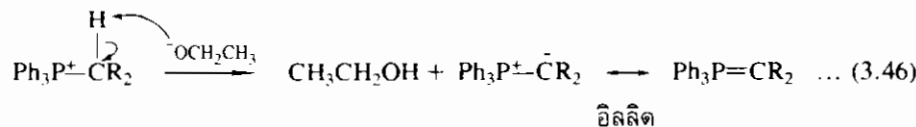
3.2.2.1 การเตรียม ฟอสเฟอรัลลิต (phosphorus ylide) หรือฟอสโฟเนียมอิลลิต (phosphonium ylide) หรือฟอสเฟอเรน (phosphorane) มีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

(1) ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (S_N2) ระหว่างแอลคิลเฮไลด์กับ triphenylphosphine ซึ่งเป็นเบสอ่อนจะเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี ผลผลิตที่ได้ในขั้นตอนนี้คือ เกลือฟอสโฟเนียม ดังสมการ 3.45



แอลคิลเฮไลด์ที่ใช้กันคือ เมทิลเฮไลด์ เฮไลด์ปฐมภูมิ หรือเฮไลด์ทุติยภูมิ แต่ไม่ใช่เฮไลด์ตติยภูมิ แอลคิลเฮไลด์อาจมีหมู่ฟังก์ชันอื่นเกาะอยู่ด้วย เช่น พันธะคู่หรือหมู่แอลคอกซีก็ได้

(2) ปฏิกิริยากับเบส เป็นขั้นตอนที่จะขจัดโปรตอนออกจากเกลือฟอสโฟเนียม ให้ผลผลิตเป็นอิลลิตตามต้องการ ดังสมการ 3.46

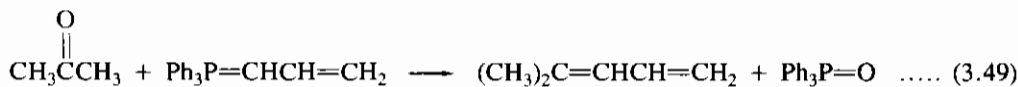
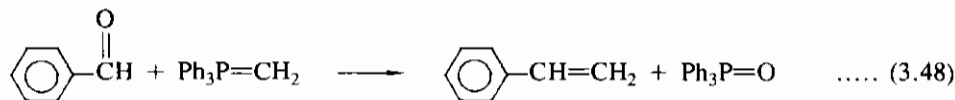
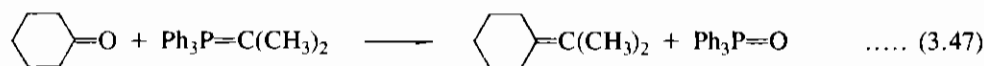


เบสที่ใช้กันในปฏิกิริยานี้คือ butyllithium (BuLi) หรือ phenyllithium (PhLi) ในอีเทอร์ หรือ tetrahydrofuran; sodium ethoxide (CH_3CH_2ONa) ไนเอทานอล หรือ dimethylsulfoxide

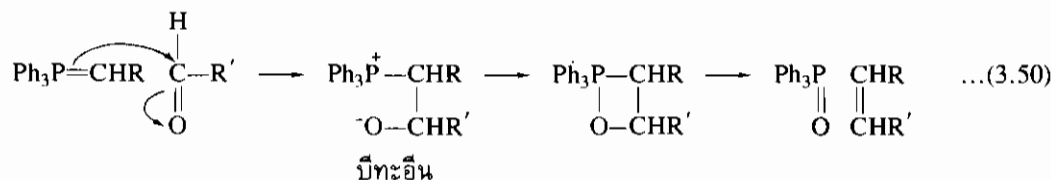
และ dimethylsulfoxide กับโซเดียมไฮไดรด์ ($\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaH}$) รีเอเจนต์หลังสุดนี้ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยานี้

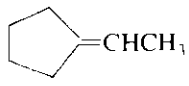
3.2.2.2 สมบัติทางเคมี ฟอสเฟอรัสอิลลิดทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย ดังนั้นปฏิกิริยาต่าง ๆ ของฟอสเฟอรัสอิลลิดจึงต้องกระทำในบรรยากาศของไนโตรเจน

เมื่อฟอสเฟอรัสอิลลิดทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิลจะได้ผลผลิตคือ แอลคีนกับ triphenylphosphine oxide ปฏิกิริยานี้มีชื่อว่า ปฏิกิริยาวิททิก (Wittig reaction) ซึ่งค้นพบโดย Professor George Wittig เมื่อปี ค.ศ. 1954 ปฏิกิริยาวิททิกมีประโยชน์ในการเตรียมแอลคีนจากสารประกอบคาร์บอนิลและให้ผลผลิตสูง คือประมาณ 70% ดังตัวอย่างต่อไปนี้



กลไกของปฏิกิริยาวิททิกยังไม่ทราบแน่ชัด แต่มีหลักฐานเชื่อได้ว่า ขั้นแรกเกิดเป็นอินเทอร์มีเดียตที่เรียกว่า บีทะอีน (betaine) ก่อน ต่อจากนั้นจะจับกันเป็นวง และในที่สุดมีการแตกพันธะทำให้แยกออกมาเป็นแอลคีนกับ triphenylphosphine oxide ดังสมการ 3.50



- 3.8 ในการเตรียมฟอสเฟอร์อัลลิลิต เช่น $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอะไร
- 3.9 จงเขียนสูตรโครงสร้างของฟอสเฟอร์อัลลิลิตและสารประกอบคาร์บอนิลที่ใช้เตรียมสารประกอบต่อไปนี้
- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (4) 
- (5) $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CHPh}$ (6) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
- 3.10 จงแสดงวิธีเตรียมฟอสเฟอร์อัลลิลิตและสารประกอบคาร์บอนิลในข้อ 3.9 โดยตั้งต้นจากเบนซีน โทลูอิน แอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนไม่เกินสี่อะตอม อะซีติกแอนไฮไดรด์ ไทร-เฟนิลฟอสฟีน หรือไซโคลเพนทะนอล และเลือกใช้สารอนินทรีย์ได้ตามต้องการ
