

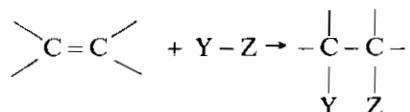
บทที่ 5

ปฏิกิริยาเพิ่มเข้าของสารประกอบอินทรีย์ : การเตรียม

3-Bromo-3-methylpentane

5.1 บทนำ

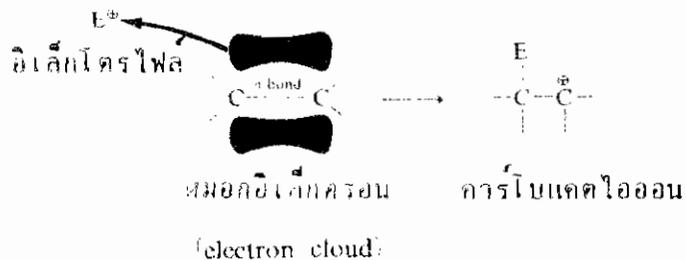
ปฏิกิริยาเคมีที่มีการเพิ่มของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมเข้าที่พันธะคู่หรือพันธะสามของสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวเรียกว่า ปฏิกิริยาเพิ่มเข้า (addition reaction) ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ของอัลคีนคือปฏิกิริยาเพิ่มเข้าของรีเอเจนต์ที่พันธะคู่ $C = C$ ดังสมการทั่วไป



เมื่อ $Y - Z$ เป็นรีเอเจนต์ชนิดต่าง ๆ เช่น $H - H$, $H - X$, $X - X$ และ $H - OH$ โดยทั่วไปรีเอเจนต์ที่เพิ่มเข้าที่พันธะคู่ของอัลคีนแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

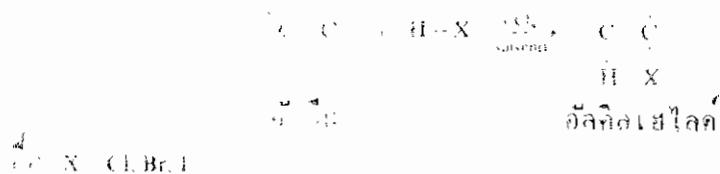
1. รีเอเจนต์ชนิดสมมาตร (symmetrical reagent) คือ รีเอเจนต์ที่อะตอมทั้งสองที่เพิ่มเข้าที่พันธะ $C = C$ เหมือนกัน เช่น X_2
2. รีเอเจนต์ชนิดไม่สมมาตร (unsymmetrical reagent) คือ รีเอเจนต์ที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมทั้งสองที่เพิ่มเข้าที่พันธะ $C = C$ ต่างกัน เช่น HX , HOH , H_2SO_4

ปฏิกิริยาเพิ่มเข้าส่วนใหญ่จะเกิดผ่านกลไกแบบไอออนิก (ionic mechanism) โดยในขั้นแรกไอออนที่มีประจุบวกจากรีเอเจนต์ที่เรียกว่า อิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) จะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะไพ (π bond) ที่มีอิเล็กตรอนมาก ได้คาร์โบแคตไอออนดังนี้



ปฏิกิริยานี้จึงถูกเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาเพิ่มเข้าชนิดอิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic addition reaction)

ปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลต์ (hydrohalogenation) แก่ อัลคีน เป็นการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลต์ H-X ที่พันธะคู่ C=C ของอัลคีนเกิดเป็นอัลคิลเฮไลต์ ดังสมการ

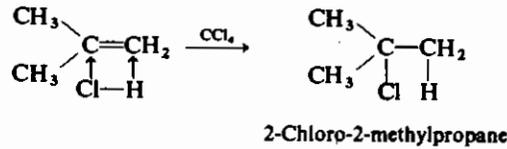
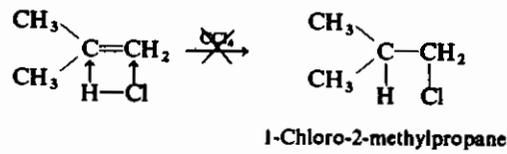


ในทางปฏิบัติปฏิกิริยาประเภทนี้เกิดได้ง่ายมากเพียงนำสารละลายของไฮโดรเจนเฮไลต์ในน้ำมาต้มกับอัลคีน ดังนั้นจึงเป็นวิธีที่ใช้ในการเตรียมอัลคิลเฮไลต์มากมาย จากอัลคีนซึ่งหาซื้อได้ง่าย

ปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลต์ของอัลคีนที่สมมาตร จะได้ผลผลิตเพียงชนิดเดียว ตัวอย่างเช่น



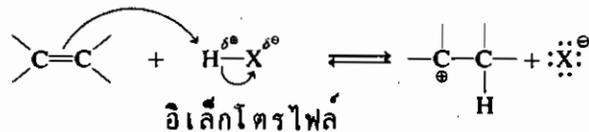
ส่วนปฏิกิริยาของอัลคีนที่ไม่สมมาตร ควรได้ผลผลิต 2 ตัว ตัวอย่างเช่น



อย่างไรก็ตามผลผลิตที่ได้จริงจากปฏิกิริยานี้ ได้แก่ 2-chloro-2-methylpropane เท่านั้น ซึ่งสามารถอธิบายการเกิดผลผลิตเพียงชนิดเดียวนี้ได้โดยอาศัยกลไกของปฏิกิริยาซึ่งจะกล่าวต่อไป

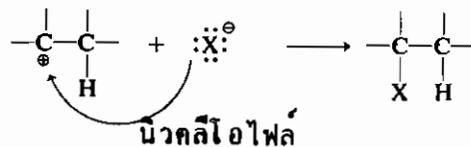
กลไกของปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์แก่อัลคีน ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 โปรตอนที่มีขาคืออิเล็กตรอน H^+ จาก HX จะทำหน้าที่เป็นอิเล็กโตรไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะไพ เกิดเป็นคาร์โบแคตไอออน



ปฏิกิริยาในขั้นนี้เรียกว่า การเพิ่มเข้าชนิดอิเล็กโตรฟิลิก

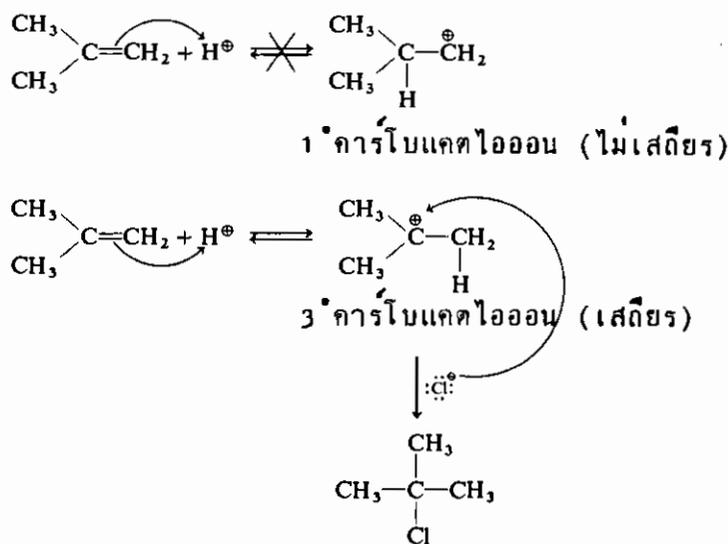
ขั้นที่ 2 คาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้นขาคืออิเล็กตรอน จะรับอิเล็กตรอนจากเฮไลด์ไอออน (X^-) ที่มีอิเล็กตรอนมาก (ซึ่งเรียกว่า นิวคลีโอไฟล์) เกิดพันธะ $\text{C}-\text{X}$ ขึ้น



เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์โบแคตไอออน ซึ่งมีลำดับความเสถียรดังนี้



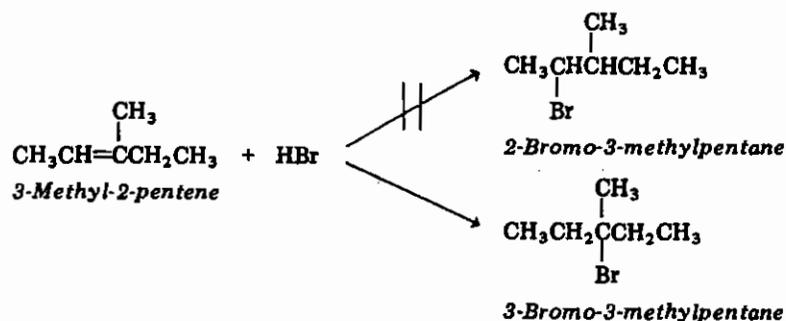
ดังนั้นปฏิกิริยาใดที่เกิดผ่านคาร์โบแคตไอออนที่มีความเสถียรสูงจะเกิดได้ง่าย จึงสามารถอธิบายการเกิด 2-chloro-2-methylpropane จากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนคลอไรด์กับ 2-methylpropene ได้ดังนี้



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยานี้เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟที่ว่าในปฏิกิริยาเพิ่มเข้าแบบไอออนิกของรีเอเจนต์ชนิดไม่สมมาตร ส่วนของรีเอเจนต์ที่มีประจุบวก (ไอออนบวก) จะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนมากกว่า และส่วนของรีเอเจนต์ที่มีประจุลบ (ไอออนลบ) จะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนน้อยกว่า

5.2 การเตรียม 3-bromo-3-methylpentane จาก 3-methyl-2-pentene กับกรดไฮโดรโบรมิก

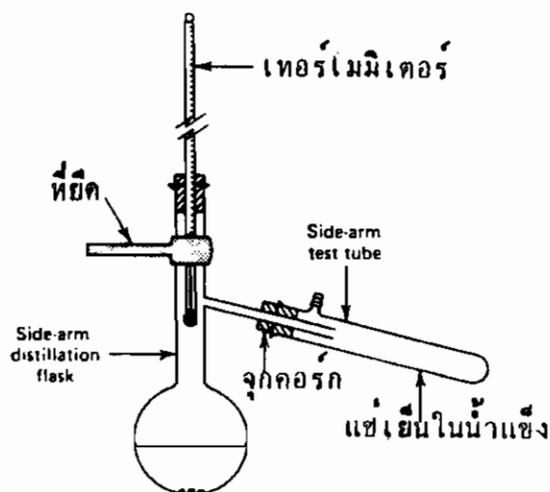
ปฏิกิริยาระหว่าง 3-methyl-2-pentene กับกรดไฮโดรโบรมิก จะได้ 3-bromo-3-methylpentane เป็นผลผลิตเพียงชนิดเดียวซึ่งเป็นไปตามกฎมาร์คอฟนิกอฟ ดังสมการ



ในการทดลองนี้สารผสมของกรดไฮโดรโบรมิกเข้มข้นกับอัลคีนทั้ง 3 ไอโซเมอร์ที่เตรียมได้จากการทดลองที่ 4.2.1 หรือ 4.3.1 ถูกนำไปทำให้อ่อนบนเครื่องอั้งไอน้ำ สังเกตปฏิกิริยาที่เกิดจากการรีฟลักซ์ที่เกิดขึ้นอย่างรุนแรงในขั้นแรกและจะเกิดช้าลงในเวลาต่อมา เพราะอัลคีนที่มีจุดเดือดต่ำถูกเปลี่ยนไปเป็นอัลคิลโบรมไนด์ที่มีจุดเดือดสูง เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ผลผลิตที่ได้ถูกแยกออกจากชั้นกรด ล้างด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต และทำให้แห้งด้วย anhydrous MgSO_4 ผลผลิตที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์ต่อไปโดยการกลั่น

5.2.1 วิธีทดลอง

ใส่ 3-methyl-2-pentene (ที่เตรียมได้จากบทที่ 4) 4 กรัม และกรดไฮโดรโบรมิกเข้มข้น (ในรูปสารละลาย 48% ในน้ำ) 20 มล. ลงในขวดก้นกลมขนาด 50 มล. ใส่เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น ลงไป จัดเครื่องมือสำหรับรีฟลักซ์ดังในรูปที่ 2.17 รีฟลักซ์ของผสมเพียงเบา ๆ บนเครื่องอั้งไอน้ำ เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง (เนื่องจาก 3-methyl-2-pentene สามารถระเหยได้ง่าย จึงควรให้ความร้อนแก่สารผสมขณะรีฟลักซ์เพียงเล็กน้อย) หลังจากนั้นปล่อยให้สารผสมให้เย็นลงจนเท่ากับอุณหภูมิห้อง เทสารผสมลงในกรวยแยก เดิมเพนทอน 10 มล. ลงไป เขย่าให้ชั้นสารทั้งสองผสมกัน ไชชั้นน้ำ ซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรดออก เดิมสารละลาย 5% โซเดียมไบคาร์บอเนต 15 มล. ลงในกรวยแยก พร้อมแกว่งช้า ๆ (เนื่องจากมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ จึงควรเปิดกรวยแยกขณะแกว่งสารผสม) เมื่อไม่มีแก๊สเกิดขึ้นอีกแล้ว จึงปิดกรวยแยกพร้อมเขย่าให้ชั้นทั้งสองผสมกัน แยกเอาชั้นสารอินทรีย์ออกจากชั้นน้ำ ใส่ anhydrous MgSO_4 ประมาณ 0.5 กรัมลงในชั้นสารอินทรีย์ เพื่อดูดน้ำออก กรองลงในขวดกลั่น จัดเครื่องมือสำหรับการกลั่นสารในปริมาณน้อย ๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.1 กลั่นและเก็บสารที่กลั่นออกมาที่อุณหภูมิ $120\text{-}135^\circ\text{C}$ ชั่งน้ำหนักสารที่ได้และคำนวณผลได้เป็นร้อยละ



รูปที่ 5.1 เครื่องกลั่นสารปริมาณน้อย ๆ

5.3 วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

ให้ทดสอบสารที่เตรียมได้ตามวิธีทดสอบในบทที่ 3 หัวข้อที่ 3.4

5.4 คำถามท้ายบท

1. เขียนสูตรโครงสร้างของผลผลิตที่อาจเกิดขึ้นในปฏิกิริยาเพิ่มเข้าของสารประกอบต่อไป่นี้กับสารละลายไฮโดรเจนโบรไมด์ในน้ำ

ก. cis-3-methyl-2-pentene

ข. trans-3-methyl-2-pentene

ค. 2-ethyl-1-butene

2. เขียนสูตรโครงสร้างของผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาเพิ่มเข้าระหว่างสารละลายไฮโดรเจนโบรไมด์ในน้ำกับ cis- และ trans-2-pentene ปฏิกิริยานี้จัดเป็นวิธีเตรียม 2-bromopentane ที่ดีหรือไม่ และอัลคีนตัวใดจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโบรไมด์ภายใต้ภาวะนี้ให้ 2-bromopentane เป็นผลผลิตเพียงชนิดเดียว

3. จงบอกวิธีทดสอบทางเคมีอย่างง่าย ๆ เพื่อแสดงว่าผลผลิตที่ได้จากการทดลองนี้คือ 3-chloro-3-methylpentane ไม่ใช่ 2-chloro- หรือ 1-chloro-3-methylpentane

4. คำนวณจำนวนโมลของไฮโดรเจนโบรไมด์ในกรดไฮโดรโบรมิก (ในรูปสารละลาย 48% ในน้ำ) จำนวน 20 มล.

5. เขียนสมการสมดุลของปฏิกิริยาที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นเมื่อเติมสารละลายไฮเดียมไบคาร์บอเนตลงในกรวยแยกที่มีสารผสมบรรจุอยู่ในการทดลองนี้

6. ทำไมจึงต้องกำจัดน้ำและกรดออกจากชั้นสารอินทรีย์ก่อนที่จะทำการกลั่นในขั้นสุดท้าย

7. เหตุใดการให้ความร้อนสูง ๆ แก่สารผสมขณะรีฟลักซ์จึงทำให้ผลผลิตที่ได้ลดลง

ผลการทดลองบทที่ 5
การเตรียม 3-Bromo-3-methylpentane

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.....°ซ ปริมาตร.....มล.

4. วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

รีเอเจนต์ที่ใช้	ผลการทดลอง
1. 2% AgNO ₃ ในเอทานอล	
2. Beilstein flame test	
3. 15% NaI ในอะซีโตน	

สรุปผลการทดสอบสารที่เตรียมได้.....

.....

.....