

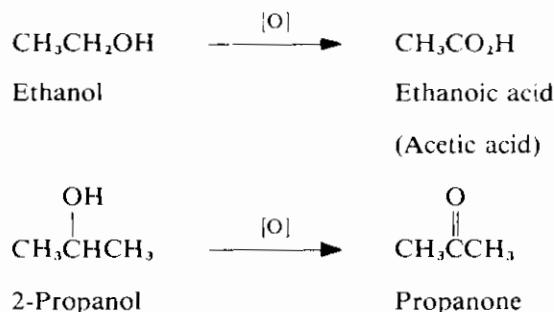
บทที่ 7

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

การเตรียม Cyclohexanone

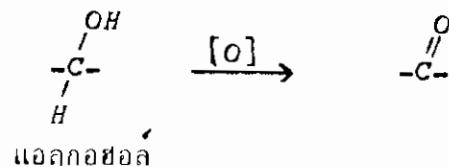
7.1 บทนำ

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ในวิชาเคมีอินทรีย์ หมายถึง ปฏิกิริยาที่คาร์บอนมีการสูญเสียอิเล็กตรอนและมีค่าเลขออกซิเดชัน (oxidation number) เป็นจำนวนมากขึ้น สารประกอบอินทรีย์ที่มีกลุ่มออกซิเจนอยู่ในปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้ง่าย ๆ จากโมเลกุลที่มีจำนวนออกซิเจนเพิ่มขึ้นหรือมีจำนวนไฮโดรเจนลดลง ตัวอย่างเช่น



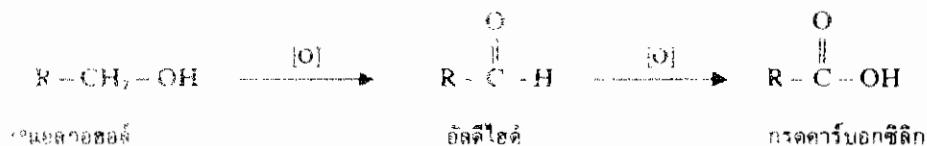
เมื่อ $[O]$ เป็นสัญลักษณ์แสดงการเกิดออกซิเดชัน มักใช้แทนเรือเจนต์ที่สามารถให้ออกซิเจนแก่โมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์เป็นปฏิกิริยาที่ $\text{H}-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ ของแอลกอฮอล์ถูกเปลี่ยนไปเป็นหมุคาร์บอนีลดังนี้

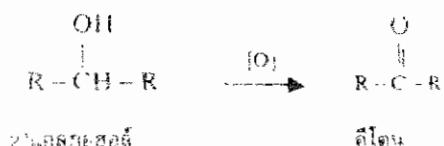


แอลกอฮอล์จะถูกออกซิไดส์ไปเป็นผลิตต่างชนิดกันขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์และการของปฏิกิริยาที่ใช้

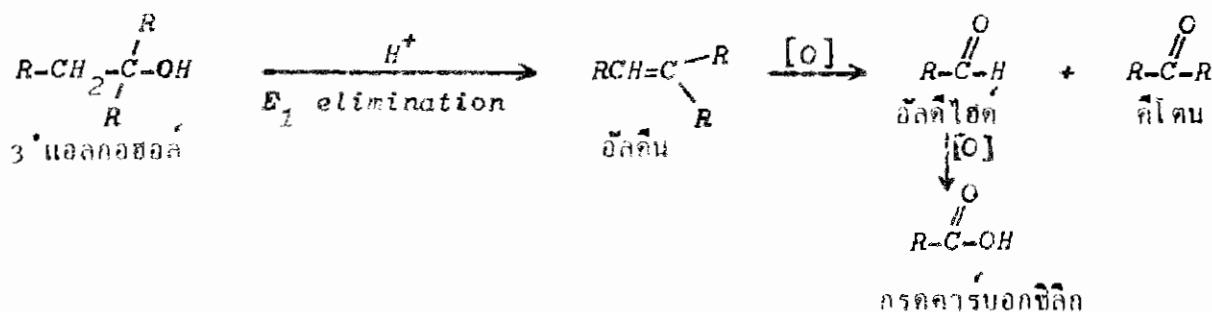
ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ จะได้อัลเดไฮด์ซึ่งถูกออกซิไดส์ต่อได้ง่ายไปเป็นการดีการ์บอคิลิก (carboxylic acid)



ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ จะได้คิโโนนซึ่งถูกออกซิไดส์ต่อได้ยาก นอกจากจะใช้ภาวะที่รุนแรงมาก ๆ คิโโนนจะแตกออกเป็นโมเลกุลเด็ก ๆ

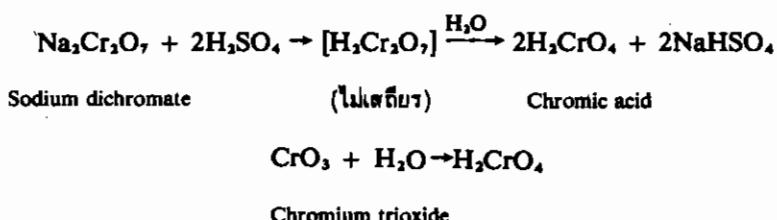


แอลกอฮอล์ชนิดที่三 ไม่สามารถถูกออกซิไดส์ภายใต้ภาวะที่เป็นเบส แต่ถ้าใช้ภาวะที่เป็นกรด แอลกอฮอล์ชนิดที่三 ที่มีไฮโดรเจนที่คาร์บอนตัวแทน β กับหมู่ $-\text{OH}$ จะเกิดการขัดน้ำออกให้อัลกีน ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อที่พันธะคู่ระหว่างคาร์บอนทั้งสองอะตอมให้สารประกอบการ์บอคิลิก



โดยทั่วไปตัวออกซิไซด์ (oxidizing agent) ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการจะออกซิไซด์แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ชนิดทุติภูมิไปเป็นกรดคาร์บอกริลิกและคิโตกานตามลำดับ ตัวออกซิไซด์ที่นิยมใช้ในปฏิกริยาเหล่านี้ได้แก่

1. กรดโครมิก (chromic acid, H_2CrO_4) ซึ่งเป็นกรดที่ไม่เสียร ดังนั้นจึงนิยมเตรียมขึ้นใหม่ ๆ เมื่อต้องการใช้กรดโครมิกสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของโซเดียมโครเมต ($Na_2Cr_2O_7$) กับกรดซัลฟูริกหรือกรดแอนซิติกหรือจากการละลายโครมิกแอนไฮดไรด์ (chromic anhydride, CrO_3) ในน้ำภายใต้ภาวะที่เป็นกรด



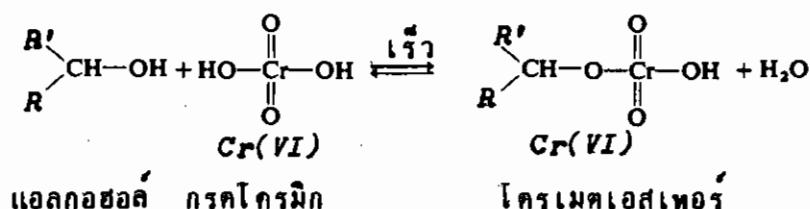
สำหรับสารประกอบที่ слายด้วยในการที่เป็นกรด ควรใช้โครมิกแอนไฮดไรด์ที่ละลายในไพริดิน หรือสารละลายโพแทสเซียมเพอร์มังกานेट ($KMnO_4$) ในเบสเป็นตัวออกซิไซด์

2. สารละลาย $KMnO_4$ ในเบส เป็นตัวออกซิไซด์ที่แรงกว่ากรดโครมิก จะออกซิไซด์แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิไปเป็นกรดคาร์บอกริลิก จึงไม่สามารถใช้เป็นตัวออกซิไซด์ในการเตรียมอัลคิไฮด์จากแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ

3. กรดไนตริกเข้มข้นที่ร้อน

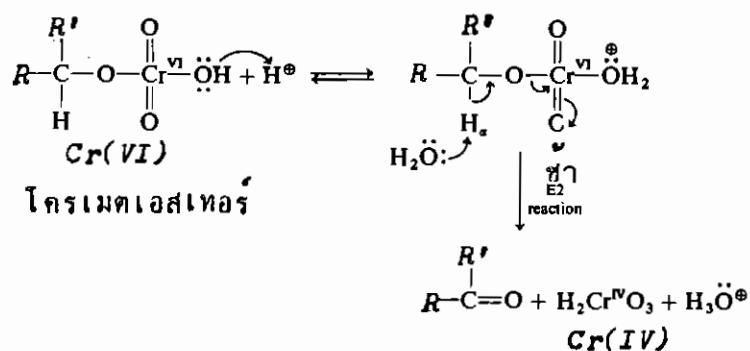
กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์กับกรดโครมิกมีดังนี้

ขั้นที่ 1 แอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากับกรดโครมิกเกิดเป็นโครเมตเօสเทอร์ (chromate ester) ซึ่งไม่เสียร ในขั้นนี้จะไม่มีการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันเกิดขึ้น

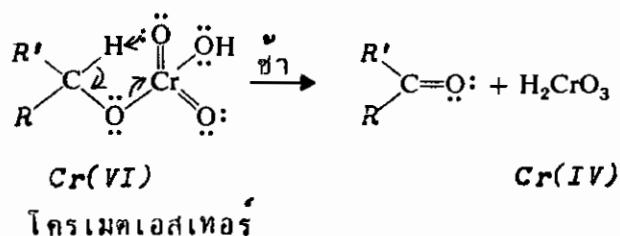


ขั้นที่ 2 ซึ่งเป็นขั้นที่ช้าที่สุด โครเมตເອສເທອຣจะสูญเสียโปรตอนและไอออน HCrO_4^- เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนิล ขั้นตอนนี้อาจเกิดได้ 2 วิธีดังนี้

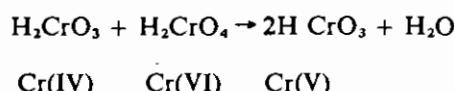
วิธีที่ 1 นำทำน้ำที่เป็นเบสดึง α -ไฮโดรเจนของโครเมตເອສເທອຣพร้อมเกิดการขัดออกของ H_2CrO_4 แบบ E2

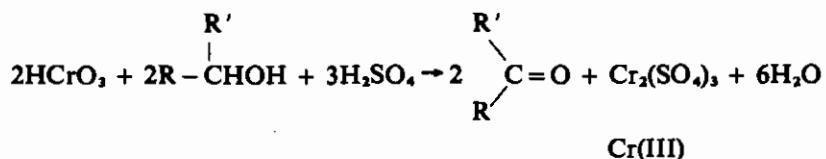


วิธีที่ 2 ออกซิเจนในโครเมตເອສເທອຣจะทำหน้าที่เป็นเบสดึง α -ไฮโดรเจน เป็นการถลายตัวของโครเมตເອສເທອຣผ่านกลไกแบบไซคลิก (cyclic mechanism)

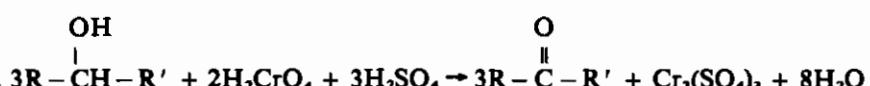


ระหว่างที่แอลกอฮอลล์ถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารประกอบคาร์บอนิล โครเมียมจะถูกรีดิวซ์จากเลขออกซิเดชัน +6 ใน H_2CrO_4 ไปเป็น +4 ใน H_2CrO_3 และ Cr(VI) จะทำปฏิกิริยา กันอย่างรวดเร็ว ให้ Cr(V) ใน H_2CrO_3 ซึ่งจะไปออกซิไดส์แอลกอฮอลล์อีก 2 มोลให้สารประกอบคาร์บอนิลและ Cr(III) ที่เสียหาย ดังสมการ





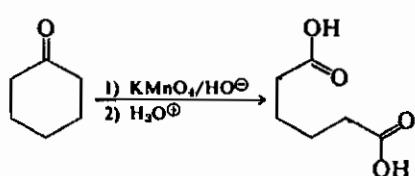
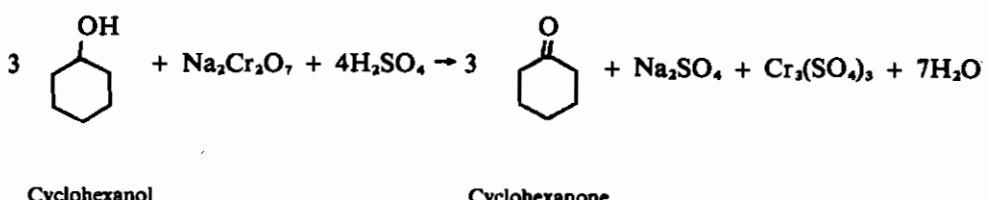
ดังนั้นปฏิกิริยารวมของการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยกรดโครมิกสามารถเขียนได้ดังนี้



กระบวนการออกซิเดชันที่เกิดขึ้นสามารถสังเกตได้ง่ายจากการเปลี่ยนสีของสารละลาย จากสีส้มของ Cr(VI) ใน H_2CrO_4 ไปเป็นสีเขียวของ Cr(III) ใน $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ดังนั้นจึงใช้กรดโครมิก เป็นวิเคราะห์ในการทดสอบแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ชนิดทุติภูมิ

7.2 การเตรียม cyclohexanone จาก cyclohexanol กับโซเดียมไดโครเมตในการดักพูริก

ปฏิกิริยาระหว่าง cyclohexanol กับโซเดียมไดโครเมตในการดักพูริกให้ cyclohexanone ซึ่งสามารถถูกออกซิไดส์ต่อได้ด้วยสารละลาย KMnO_4 ในด่าง หรือกรดโครมิกที่อุณหภูมิสูง ๆ ไปเป็นกรด hexanedioic (กรด adipic) ดังสมการต่อไปนี้



Hexanedioic acid (Adipic acid)

เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาเคมีความร้อน (exothermic reaction) ดังนั้น จึงต้องควบคุมอุณหภูมิขณะทำการทดลองเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรง และเพื่อป้องกันคีโตกซิโน่เป็นผลผลิตในขั้นแรกไม่ให้ถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรด hexanedioic

7.2.1 วิธีทดลอง

ใส่น้ำแข็ง 30 กรัมและกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 มล. ลงในขวดคอนเคนขนาด 250 มล. เดิม cyclohexanol 10.4 มล.ลงไป เขย่าให้เข้ากัน

เตรียมสารละลายโซเดียมไดโครเมตโดยการละลาย $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10.5 กรัมในน้ำ 5 มล. แล้วใช้หลอดหยด ๆ สารละลายโซเดียมไดโครเมตลงในขวดคอนเคนอย่างช้า ๆ พร้อมทั้งเขย่าพยายามรักษาอุณหภูมิของสารละลายในขวดให้อยู่ระหว่าง 27-35° C (ระวังอย่าให้อุณหภูมิของสารละลายลดต่ำกว่าที่กำหนด เพราะจะทำให้เกิดการก่อตัวของไดโครเมตที่มากเกินพอก ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรงในเวลาต่อมา) หลังจากเติมสารละลายโซเดียมไดโครเมตทั้งหมดลงในขวดคอนเคนแล้ว ให้ร้อนอุณหภูมิของสารละลายลดลงแล้วจึงเติม methane 1 มล.ลงไป เพื่อให้ทำปฏิกิริยากับไดโครเมตที่มากเกินพอก

แยก cyclohexanone ที่เกิดขึ้นออกจาก reaction mixture โดยการกลั่นแบบธรรมด้า ซึ่งทำได้โดยเทสราผสมสีเขียวเข้มลงในขวดกันกลมขนาด 250 มล. ล้างขวดคอนเคนด้วยน้ำประมาณ 25 มล. แล้วเทรวมในขวดกันกลม เดิมเศษกระเบื้อง 1-2 ชิ้นลงไป จัดตั้งเครื่องกลั่นแบบธรรมด้า ดังในรูปที่ 2.5 กลั่นจนกระหั่งไม่มี cyclohexanone ออกมานะ (ซึ่งสังเกตได้จาก distillate จะละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำในหลอดทดลองที่ใช้ทดสอบ) เดิมเกลือโซเดียมคลอไรด์ประมาณ 8 กรัมลงใน distillate ในขวดรองรับพร้อมเขย่า เกลือจะช่วยลดการละลายของ cyclohexanone ในน้ำ ทำให้ cyclohexanone แยกขึ้นออกจากน้ำ เทของเหลวจากขวดรองรับลงในการหยดแยก แล้วนำไปเข้าชั้นของ cyclohexanone ลงในขวดคอนเคน เดิม anhydrous Na_2SO_4 เพื่อถอดเอาน้ำออกจาก cyclohexanone แล้วกรองของเหลวใส่ที่ได้ลงในขวดกันกลมขนาด 50 มล. เดิมเศษกระเบื้อง 1-2 ชิ้นลงไป ทำการกลั่นแบบธรรมด้าเก็บของเหลวที่กลั่นออกมานะในช่วงอุณหภูมิ 152-155° C ซึ่งน้ำหนักสารที่ได้จะคำนวนผลได้เป็นร้อยละ

ข้อควรระวัง

- เนื่องจากกรดโครมิกและเกลือของมันเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) ในร่างกาย

การระวังอย่าให้สารเหล่านี้ถูกร่างกาย

2. ระวังอย่าให้การซัลฟูริกเข้มข้นหากผิวน้ำ เพราะจะทำให้เกิดรอยไหม้อย่างรุนแรง
ในการทดลองนี้ ถ้าสารละลายโซเดียมไดโรมेटหรือการซัลฟูริกเข้มข้นถูกส่วนใดของ
ร่างกาย ให้ล้างบริเวณนั้นด้วยน้ำให้ทั่ว และจึงล้างด้วยสมุนไพรน้ำตามอีกครั้ง

7.3 วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

ให้ทดสอบสารที่เตรียมได้กับสารละลาย 2% $KMnO_4$ ในน้ำ และสารละลาย 2,4-dinitro-phenylhydrazine ความไว้วิธีทดสอบในบทที่ 4 หัวข้อที่ 4.5 และบทที่ 6 หัวข้อที่ 6.3 ตามลำดับ

7.4 คำเตือนท้ายบท

1. เนื่องจากปริมาณข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นได้จากการปฏิกริยาออกซิเดชันของ cyclohexanol กับกรดโคลมิก

2. เหตุใดจึงต้องเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ลงใน distillate ใน การทดลองนี้

3. ทำไมเมื่อปฏิกริยาสิ้นสุดลงแล้ว จึงได้ reaction mixture เป็นสีเขียว

4. จงบอกปริมาณเคมีที่ง่ายที่สุดที่ใช้ทดสอบความแตกต่างของสารประกอบต่อไปนี้ cyclohexene, cyclohexanone, cyclohexanol และ hexanedioic acid

พร้อมเนื่องจากความสามารถของปริมาณเคมีทั้งหมด

5. ถ้า $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ และ $K_2Cr_2O_7$ มีราคาเป็น \$ 11.75 ต่อปอนด์ และ \$ 10.00 ต่อปอนด์ อยากรู้ว่าจะเลือกใช้รีเอเจนด์ตัวใด เป็นค่าว่าออกซิไดส์ในการเตรียม cyclohexanone จาก cyclohexanol 1 มล จึงจะประหยัดกว่า

6. ในการทำออกซิเดชันของสารประกอบต่อไปนี้ ถ้าใช้สารละลายโซเดียมไดโรมे�ตมากเกินพอและปล่อยให้อุณหภูมิสูงกว่าที่กำหนด อยากรู้ว่าจะได้ผลผลิตอะไรบ้างนอกเหนือจากคีโนน

ก. isopropyl alcohol

ข. 2-butanol

ค. 3-pentanol

จ. 1-phenylethanol

7. เขียนผลผลิตที่คาดว่าจะได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบต่อไปนี้ด้วยสารละลาย KMnO_4 ในเบส

ก. cyclopentanol

ข. benzyl alcohol

8. จงคุณสมการของปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปนี้ เมื่อใช้กรดโคลมิกเป็นตัวออกซิไดซ์

ก. isopropyl alcohol \rightarrow acetone

ข. n-propyl alcohol \rightarrow propionic acid

ผลการทดลองที่ 7
การเตรียม Cyclohexanone

วันที่ทำการทดลอง.....

1. สารเคมีที่ใช้และผลผลิต

สาร	น้ำหนัก- ไมล์กุล	น้ำหนัก (กรัม) หรือ ปริมาตร (มล.)	ความหนาแน่น	จำนวนโมล

2. วิธีทดลอง

ขั้นตอนการทดลอง	การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	

3. สมบัติทางกายภาพของผลผลิต

ผลผลิตที่ได้มีลักษณะดังนี้:

สถานะ สี

จุดเดียด °ซ ปริมาณ มล.

4. วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

วิธีอุปกรณ์ที่ใช้	ผลการทดสอบ
1. 2% KMnO ₄ ในน้ำ	
2. สารละลาย 2,4-dinitro-phenylhydrazine	

สรุปผลการทดสอบสารที่เตรียมได้.....