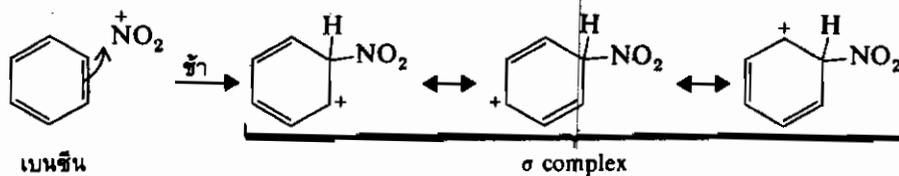
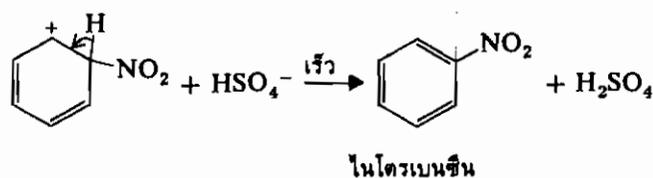




## ขั้นที่ 2 ในไตรเทียมไอออนเข้าที่วงเบนซีน



## ขั้นที่ 3 การหลุดของโปรตอน 1 ตัวได้ไนโตรเบนซีน (nitrobenzene)



ปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรในเบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมหนึ่งหมู่เกาะอยู่แล้ว (monosubstituted benzene) ตำแหน่งที่หมู่ไนโตรจะเข้าเกาะกับเบนซีน และการแทนที่ของหมู่ไนโตรจะเกิดขึ้นได้ง่ายหรือยาก (เมื่อเทียบกับเบนซีน) ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมหรือชนิดของหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่แล้ว ซึ่งอาจแบ่งได้เป็น 3 ประเภทดังนี้คือ

1. หมู่ของอะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น และเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าเกาะกับเบนซีนที่ตำแหน่งออร์โท และพารา (ortho, para directing และ activating group) หมู่ของอะตอมเหล่านี้ได้แก่

- R (alkyl, aryl)
- NRCOR (amides)
- NR<sub>2</sub> (amines)
- OR (ethers)
- OH (phenols)

2. หมู่ของอะตอมที่ทำให้วงเบนซีนมีความไวต่อปฏิกิริยาลดลง และเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าเกาะกับเบนซีนที่ตำแหน่งออร์โท และพารา (ortho, para directing และ deactivating group) หมู่ของอะตอมเหล่านี้ได้แก่

- F, - Cl, - Br, - I (arylhalides)

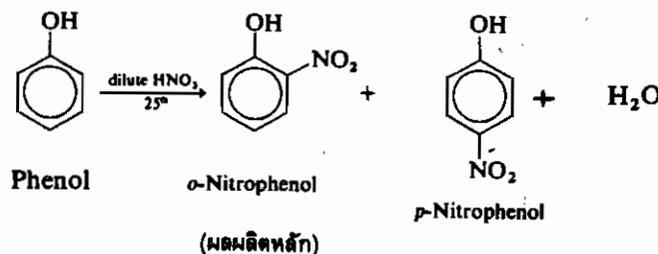
3. หมู่ของอะตอมที่ทำให้วงเบนซินมีความไวต่อปฏิกิริยาลดลง และเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่สองเข้าเกาะกับเบนซินที่ตำแหน่งเมตา (meta directing และ deactivating group) หมู่ของอะตอมเหล่านี้ได้แก่

- COR (aldehydes, ketones)
- CONR<sub>2</sub> (amides)
- NR<sub>3</sub><sup>+</sup> (ammonium salts)
- CO<sub>2</sub>H (carboxylic acids)
- CO<sub>2</sub>R (esters)
- CN (nitriles)
- NO<sub>2</sub> (nitro compounds)
- SO<sub>3</sub>H (sulfonic acids)

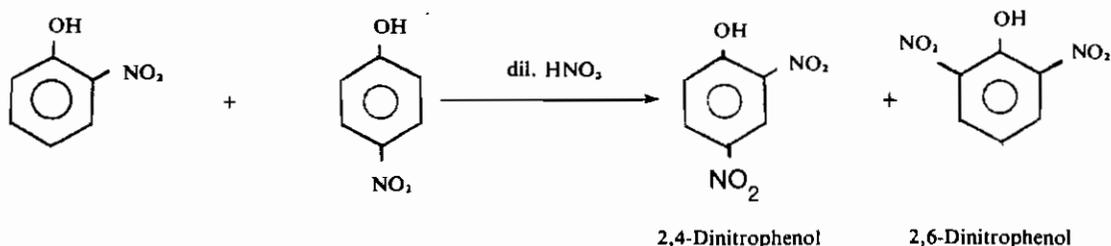
ภาวะที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรขึ้นกับชนิดของสารประกอบอะโรมาติก เช่น กรดไนตริกเจือจางใช้สำหรับสารประกอบที่ไวต่อปฏิกิริยามาก เช่น ฟีนอล กรดไนตริกเข้มข้นและกรดซัลฟูริกเข้มข้นใช้สำหรับสารประกอบที่ไวต่อปฏิกิริยาน้อย เช่น เบนซิน ส่วนกรดไนตริก (fuming) และกรดซัลฟูริก (fuming) ใช้สำหรับสารประกอบที่ไม่ไวต่อปฏิกิริยา เช่น ไนโตรเบนซิน

## 8.2 การเตรียม o- และ p-nitrophenol จากฟีนอลกับกรดไนตริกเจือจาง

หมู่ -OH ของฟีนอลทำให้ความไวต่อปฏิกิริยาแทนที่ชนิดอิเล็กโตรฟิลิกของฟีนอลมากขึ้น (เมื่อเทียบกับเบนซิน) และเป็นตัวกำหนดให้อิเล็กโตรไฟล์เข้าเกาะกับวงฟีนอลที่ตำแหน่งออร์โท และพารา ดังนั้นปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรของฟีนอลจึงเกิดภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง (กล่าวคือในกรดไนตริกเจือจางและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง) และได้ผลผลิตผสมของ o- และ p-nitrophenol โดยมีอัตราส่วนของออร์โทต่อพาราไอโซเมอร์ประมาณ 2 : 1 ดังสมการ



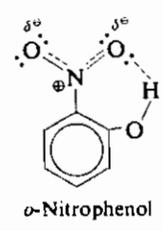
อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาข้างเคียงที่มักเกิดขึ้นภายใต้ภาวะนี้ได้แก่การเกิดของ dinitrophenol ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้



ถ้าใช้กรดไนตริกเข้มข้นและกรดซัลฟูริกเข้มข้นทำปฏิกิริยากับฟีนอลจะได้ 2,4,6-trinitrophenol เป็นผลผลิตส่วนใหญ่ จึงไม่เหมาะสำหรับใช้เตรียม o- และ p-nitrophenol

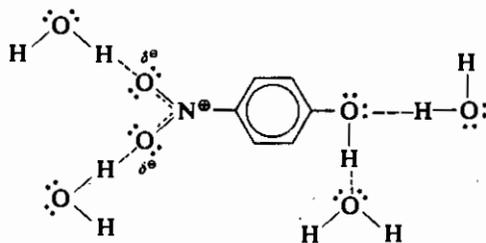
เนื่องจากกรดไนตริกเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงและฟีนอลสามารถถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ดังนั้นปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรของฟีนอลจึงมักได้ผลผลิตข้างเคียงที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลปะปนอยู่ด้วย ผลผลิตข้างเคียงเหล่านี้มีลักษณะเป็นน้ำมันข้นและมีสีคล้ำ

o- และ p-nitrophenol ที่เตรียมได้สามารถแยกออกจากกันได้โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพที่ต่างกันของไอโซเมอร์ทั้งสอง คือ o-nitrophenol เป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่ำ และสามารถละลายน้ำได้น้อยเมื่อเทียบกับพาราไอโซเมอร์ สาเหตุเนื่องมาจาก o-nitrophenol สร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลอื่นของ o-nitrophenol และน้ำได้น้อยมากเมื่อเทียบกับการสร้างพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bonding) ซึ่งเกิดจากการกระทำระหว่างหมู่ -OH กับหมู่ -NO<sub>2</sub> ที่อยู่ใกล้กัน



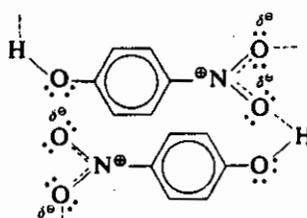
พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

ส่วน *p*-nitrophenol ซึ่งมีหมู่  $-OH$  และหมู่  $-NO_2$  อยู่ห่างกัน ทำให้หมู่ของอะตอมทั้งสองสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนเฉพาะกับโมเลกุลอื่นของ *p*-nitrophenol หรือน้ำเท่านั้น การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen bonding) ดังแสดงข้างล่างนี้ เป็นสาเหตุที่ทำให้ *p*-nitrophenol หลอมเหลวหรือเดือดที่อุณหภูมิสูง และละลายน้ำได้ดีกว่าออร์โทไอโซเมอร์



*p*-Nitrophenol dissolved in water

พันธะไฮโดรเจนกับน้ำ



Pure *p*-nitrophenol

พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

ในการทดลองนี้ *o*-nitrophenol จะถูกแยกออกจาก *p*-nitrophenol โดยการกลั่นแบบใช้ไอน้ำ ซึ่ง *o*-nitrophenol จะเป็นผลผลิตที่ถูกกลั่นออกมากับไอน้ำเพราะมีจุดเดือดต่ำ ส่วนพาราไอโซเมอร์จะคงอยู่ในขวดกลั่น

### 8.2.1 วิธีทดลอง

ใส่น้ำ 35 มล.ลงในขวดคอแคบขนาด 250 มล. เติมกรดไนตริกเข้มข้นลงไป 10 มล. เขย่าให้ผสมกัน แล้วใช้หลอดหยด ๆ สารละลายฟีนอล (ซึ่งเตรียมได้จากการละลายฟีนอลรูปผลึก 8 กรัมในน้ำ 2 มล. ในบีกเกอร์ขนาด 50 มล.) ลงในขวดคอแคบที่มีกรดไนตริกอยู่ที่เล็กน้อย สังเกตการเกิดปฏิกิริยาจากสีของสารละลายที่เข้มข้นและความร้อนที่เกิดขึ้น ระหว่างหยดสารละลายฟีนอลต้องควบคุมอุณหภูมิของสารละลายในขวดคอแคบให้อยู่ระหว่าง 45-50°C เมื่อเติมสารละลาย

พีนอลทั้งหมดลงในขวดคอแคบ ให้ล้างบีกเกอร์ด้วยน้ำ 1 มล. แล้วเทรวมในขวดคอแคบ เขย่าขวดคอแคบประมาณ 5 นาที แล้วปล่อยให้อุณหภูมิของ reaction mixture ลดลงจนเหลือเท่าอุณหภูมิห้อง

เท reaction mixture ลงในกรวยแยก โขชั้นสารอินทรีย์ซึ่งอยู่ชั้นล่างลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มล. จัดเครื่องมือสำหรับกลั่นแบบใช้ไอน้ำดังรูปที่ 2.14 และ 2.15 ชั้นสารอินทรีย์ซึ่งมีลักษณะเป็นน้ำมันจะประกอบด้วย o-nitrophenol และ p-nitrophenol เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ได้แก่ผลผลิตจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เติมน้ำประมาณ 150 มล. ลงในขวดก้นกลม ใส่เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น แล้วทำการกลั่นจนกระทั่งไม่มี o-nitrophenol ออกมากับ distillate ถ้า o-nitrophenol (จุดหลอมเหลว = 45°C) ที่กลั่นออกมาในขวดรองรับไม่ตกเป็นผลึก ให้เติมน้ำแข็งลงไปเล็กน้อย กรองผลึกที่ได้ ทำให้แห้งโดยตั้งทิ้งไว้ในอากาศ ชั่งน้ำหนัก หาจุดหลอมเหลว และคำนวณผลได้เป็นร้อยละ

p-nitrophenol ซึ่งไม่ถูกกลั่นออกมากับไอน้ำ จะยังคงอยู่ในขวดกลั่นโดยมีบางส่วนละลายในน้ำร้อน และบางส่วนอยู่ในสภาพน้ำมันสีเข้ม ปรับปริมาตรของสารละลายที่เหลือ (residue) ในขวดก้นกลมให้ได้ประมาณ 200 มล. โดยการเติมน้ำ หรือกลั่นเอาน้ำออกถ้ามีปริมาตรเกิน 200 มล. เทสารละลายที่ยังร้อนผ่านกรวยแก้วที่มีกระดาษกรองพับเป็นจีบวางอยู่ เติมน้ำประมาณ 1-2 กรัมลงใน filtrate เติเศษกระเบื้อง 1-2 ชิ้น แล้วต้มจนเดือดอีกครั้ง กรองผงถ่านออก

แช่บีกเกอร์เปล่าขนาด 400 มล. ในน้ำแข็งปนน้ำ เติมสารละลายที่ยังร้อนประมาณ 2-3 มล. ลงไปในบีกเกอร์ ใช้แท่งแก้วคนจน p-nitrophenol ตกผลึก (วิธีนี้จะช่วยป้องกันไม่ให้ p-nitrophenol แยกตัวออกมาในลักษณะของน้ำมัน ซึ่งโดยปกติจะเกิดขึ้นเมื่อปล่อยให้สารละลายเย็นลงอย่างช้า ๆ) เมื่อ p-nitrophenol ส่วนแรกที่ตกลงในบีกเกอร์ตกผลึกแล้ว ให้เทสารละลายที่เหลือประมาณ 2-5 มล. ลงไปในบีกเกอร์พร้อมคนด้วยแท่งแก้วจนส่วนที่สองตกผลึกอีก ทำการตกผลึกซ้ำในลักษณะเช่นนี้จนสารละลายหมด กรองผลึกที่ได้โดยใช้เครื่องกรองดูด ถ้าต้องการตกผลึกใหม่ให้ทำในเอทานอลที่ร้อน ทำให้ผลึกแห้งโดยอบในตู้อบที่ตั้งอุณหภูมิไว้ 60°C ชั่งน้ำหนัก หาจุดหลอมเหลว และคำนวณผลได้เป็นร้อยละ (p-nitrophenol มีจุดหลอมเหลว 114°C)

### ข้อควรระวัง

1. อย่าให้พีนอลถูกผิวหนัง

2. ถ้ากรดไนตริกเข้มข้นถูกผิวหนัง ให้ล้างผิวหนังบริเวณนั้นให้ทั่วด้วยน้ำเย็น เพราะกรดจะทำให้เกิดรอยไหม้ขึ้น

### 8.8 วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

ให้ทดสอบปฏิกิริยาต่อไปนี้กับ o-nitrophenol และ p-nitrophenol ที่เตรียมได้ โดยทำการทดสอบแยกกัน

#### 8.8.1 ปฏิกริยากับน้ำโบรมีน (bromine water)

ละลายสารที่เตรียมได้ปริมาณเท่าหัวไม้ขีดไฟในน้ำ 1 มล. เติมน้ำโบรมีนลงไปช้า ๆ จนสีของโบรมีนไม่จางหายไปเมื่อเขย่า สังเกตและบันทึกผล

#### 8.8.2 ปฏิกริยากับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์

ละลายสารที่เตรียมได้ปริมาณเท่าหัวไม้ขีดไฟในน้ำ 1 มล. หยดสารละลาย 1%  $FeCl_3$  ในน้ำลงไป 2-3 หยด เขย่า สังเกตและบันทึกผล

ในการทดสอบนี้ ถ้าสารที่เตรียมได้ไม่ละลายน้ำ ให้ละลายสารในคลอโรฟอร์ม 2-3 มล. แทนน้ำ ถ้ายังไม่ละลายให้อุ่นหลอดทดลองเล็กน้อย ทำให้น้ำเย็นลงเท่าอุณหภูมิห้อง แล้วเติมสารละลาย 1%  $FeCl_3$  ในคลอโรฟอร์มลงไป 2 หยดตามด้วยไพริดีน 3 หยด เขย่าให้ผสมกัน สังเกตและบันทึกผล

#### 8.8.3 ปฏิกริยากับเฟอร์ริสไซโครอไซด์

ใส่สารละลาย 5% เฟอร์ริสไซลเฟตในน้ำ 1 มล. (ที่เตรียมขึ้นใหม่ ๆ) กับสารที่เตรียมได้ ปริมาณเท่าหัวไม้ขีดไฟลงในหลอดทดลอง เติมสารละลาย 15% KOH ในเอทานอลลงไป 1 มล. ผ่านแก๊สเฉื่อยหรือแก๊สธรรมชาติเข้าไปในสารละลายในหลอดทดลองประมาณ 30 วินาทีเพื่อไล่อากาศออกจากสารละลาย ใช้จุกปิดปากหลอดทดลองพร้อมเขย่าอย่างแรง สังเกตสีของตะกอนที่เกิดขึ้นภายหลัง 1 นาที ควรทำการทดสอบไว้สิ่งตัวอย่าง (blank test) เพื่อยืนยันคุณภาพของสารละลายเฟอร์ริสไซลเฟตที่ใช้

### 8.4 คำถามท้ายบท

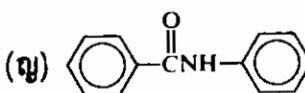
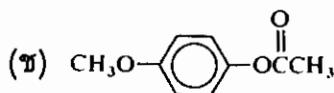
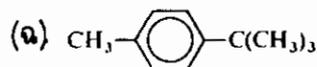
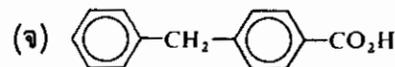
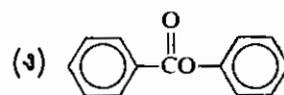
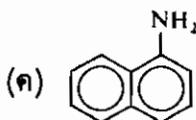
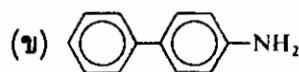
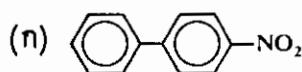
1. ทำไมจึงต้องเติมสารละลายฟีนอลลงไปในสารละลายกรดไนตริกอย่างช้า ๆ พร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้อยู่ในระหว่าง 45-50°ซ

2. เหตุใดปริมาณของ p-nitrophenol ที่ได้จากการทดลองนี้จึงมากกว่า o-nitrophenol

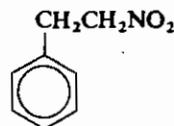
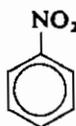
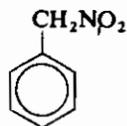
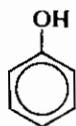
3. ทำไมกรด o-hydroxybenzoic (จุดหลอมเหลว = 157°ซ) จึงมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่ากรด p-hydroxybenzoic (จุดหลอมเหลว = 213°ซ)

4. ในปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรของสารผสม 1 : 1 โมลของเบนซีนกับกรดเบนโซอิก โดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้น ผลผลิตที่คาดว่าจะเกิดขึ้นคืออะไร

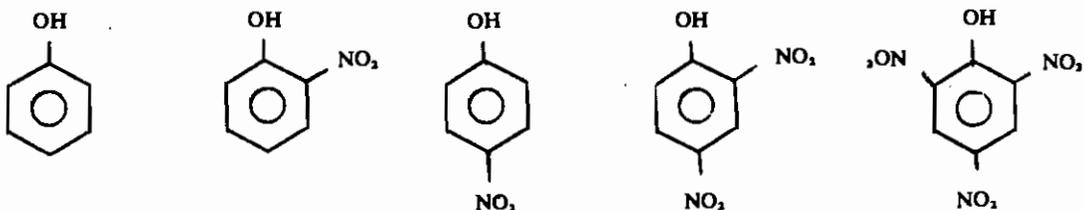
5. เขียนผลผลิตหลักที่ได้จากปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรเพียง 1 หมู่ (mononitration) ของสารประกอบต่อไปนี้



6. เรียงลำดับความไวต่อปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ไนโตรของสารประกอบต่อไปนี้

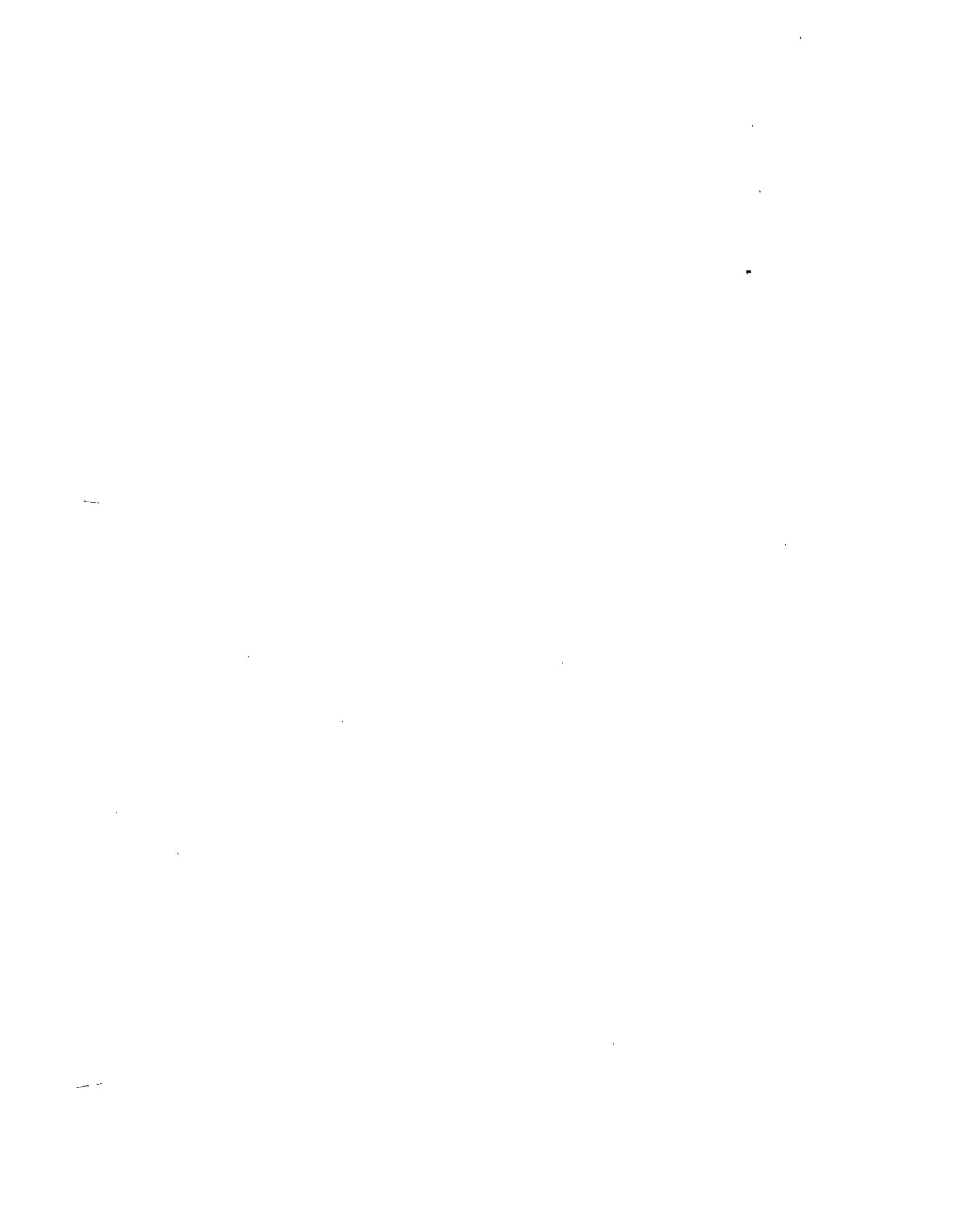


7. เรียงลำดับความเป็นกรดของสารประกอบต่อไปนี้ พร้อมทั้งให้เหตุผลสั้น ๆ ของการจัดลำดับความเป็นกรดของสารประกอบเหล่านี้



8. จงบอกลักษณะของสารประกอบที่สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นแบบใช้ไอน้ำ
9. เขียนสมการแสดงการเตรียมสารประกอบต่อไปนี้จาก o-nitrophenol หรือ p-nitrophenol และรีเอเจนต์ที่เหมาะสม

- ก. o-nitrophenyl acetate   ข. o-anisidine  
 ค. p-nitrophenetole   ง. p-phenetidine



**ผลการทดลองบทที่ 8**  
**การเตรียม o- และ p-Nitrophenol**

วันที่ทำการทดลอง.....

**1. สารเคมีที่ใช้และผลผลิต**

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

**2. วิธีทดลอง**

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

### 3. สมบัติทางกายภาพของผลผลิต

o-nitrophenol ที่ได้มีลักษณะดังนี้:

สถานะ.....สี.....

จุดหลอมเหลว.....°ซ น้ำหนัก..... กรัม

p-nitrophenol ที่ได้มีลักษณะดังนี้ :

สถานะ.....สี.....

จุดหลอมเหลว.....°ซ น้ำหนัก..... กรัม

### 4. วิธีทดสอบสารที่เตรียมได้

รีเอเจนต์ที่ใช้	ผลการทดลอง	
	o-nitrophenol	p-nitrophenol
1. น้ำโบรมีน		
2. สารละลาย $\text{FeCl}_3$		
3. สารละลาย $\text{Fe}(\text{OH})_2$		

สรุปผลการทดสอบสารที่เตรียมได้.....

.....

.....