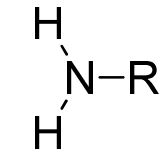
สารประกอบเอมีน

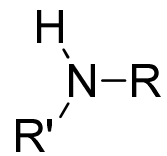
วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาคุณสมบัติการละลายของสารประกอบเอมีนในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ และศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของสารประกอบเอมีน

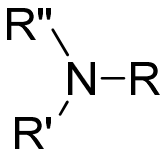
เอมีนเป็นอนุพันธ์ของแอมโมเนีย ที่เกิดจากไฮโดรเจนถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคิลหรือเอริล ซึ่งมีได้ตั้งแต่ 1-3 หมู่ ถ้ามีถึง 4 หมู่ จะเป็นเกลือควอเทอร์รารีแอมโมเนียม เอมีนยังจำแนกเป็นชนิดอะลิฟาติกซึ่งมีตั้งแต่หมู่แอลคิลและชนิดอะโรมาติกที่มีหมู่เอริลอย่างน้อย 1 หมู่



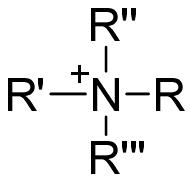
1° amine



2° amine



3° amine

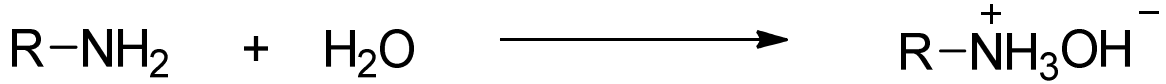


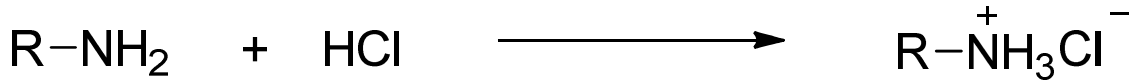
4° ammonium salt

เอมีนเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว และเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารชนิดเดียวกันหรือเกิดกับน้ำได้ ถ้ามีคาร์บอนไม่เกิน 5 อะตอม จะละลายน้ำได้ดี แต่ถ้าคาร์บอนเพิ่มขึ้นการละลายน้ำจะลดลง

1.1 ปฏิกิริยาความเป็นเบส

เอมีนเป็นเบสเพราะไนโตรเจนมีอิเล็กตรอนคู่อิสระ สามารถรับ H^+ หรือเกิดพันธะกับอะตอม หมู่อะตอม หรือโมเลกุล ที่มีสมบัติเป็นกรดได้



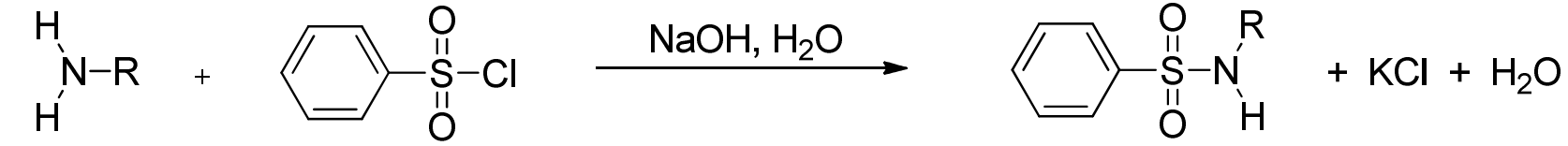


อะลิฟาติกเอมีนมีความเป็นเบสสูงกว่าแอมโมเนียและอะโรมาติกเอมีน เพราะมีหมู่แอลคิลที่ให้อิเล็กตรอน ทำให้ไนโตรเจนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงขึ้น ในทางตรงกันข้ามอะโรมาติกเอมีนมีความเป็นเบสน้อยกว่า เพราะอิเล็กตรอนคู่อิสระของไนโตรเจนสามารถเคลื่อนที่เข้าไปที่วงเบนซีนได้ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ไนโตรเจนจึงลดลง

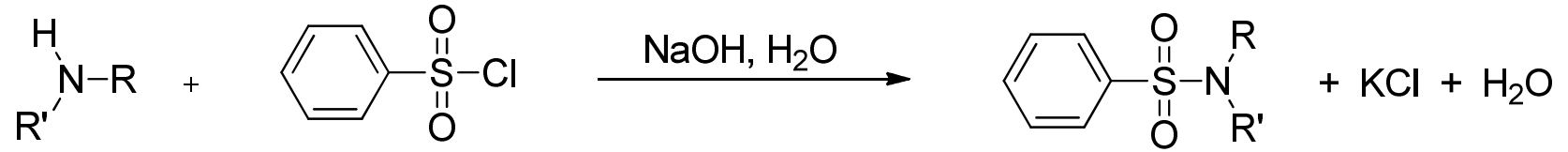
1.2 ปฏิกิริยาฮินเบิร์ก (Hinsberg's test)

การทดสอบของฮินเบิร์กเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอมีน กับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ ในสารละลาย NaOH และให้ซัลโฟนาไมด์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยเอมีนชนิด 1° จะให้ซัลโฟนาไมด์ที่ละลายในเบส สารละลายที่ได้จึงเป็นสารละลายใส เอมีนชนิด 2° จะให้ซัลโฟนาไมด์ซึ่งไม่ละลายน้ำ ทำให้สารละลายที่ได้มีลักษณะขุ่น ส่วนเอมีนชนิด 3° จะไม่ไม่เปลี่ยนแปลง ถ้าเอมีนที่ไม่ละลายน้ำจะเห็นแยกเป็น 2 ชั้น

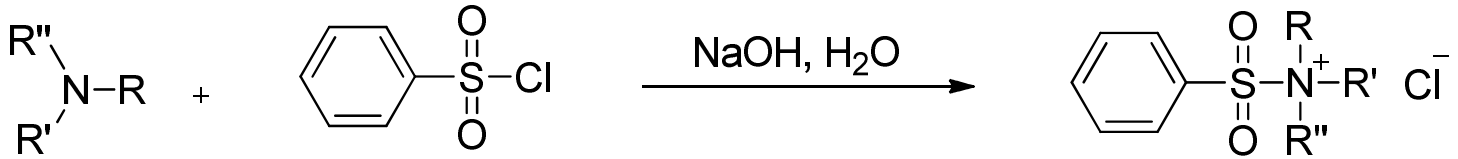
ปฏิกิริยาฮินเบิร์ก (Hinsberg's test)



1^o amine

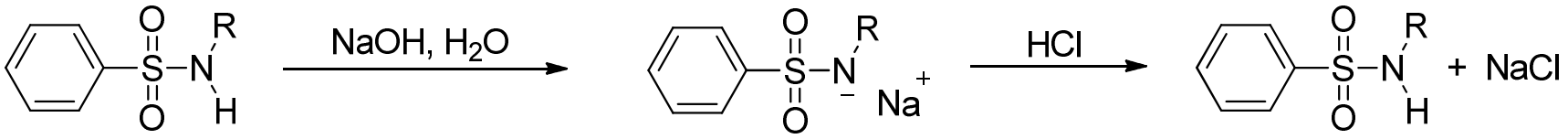


2^o amine

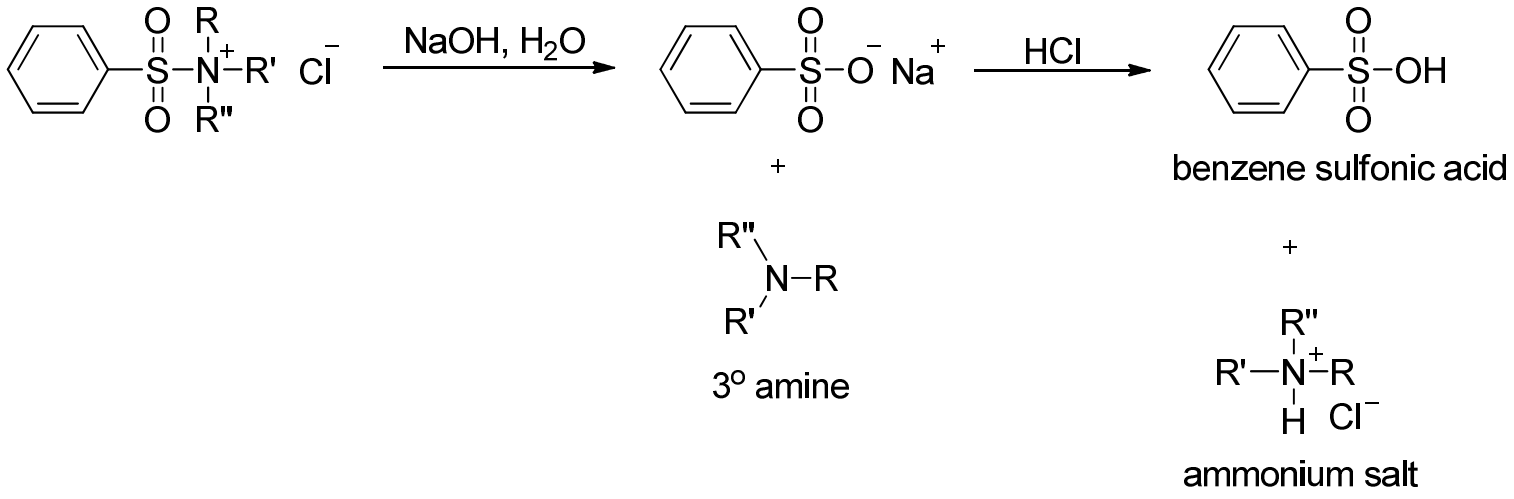


3^o amine

เบนซีนซัลโฟนาไมด์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายน้ำ เบนซันซัลโฟนาไมด์ที่มาจากเอมีนชนิด 1° เมื่อทำปฏิกิริยากับ NaOH แล้ว จะให้เกลือซัลโฟนาไมด์ที่ละลายน้ำ และเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดจะให้จะกอนเบนซีนซัลโฟนาไมด์กลับคืนมา ดังปฏิกิริยา



ส่วนเบนซีนซัลโฟนาไมด์จากเอมีนชนิด 2° จะไม่ละลายน้ำและไม่ทำปฏิกิริยากับ NaOH เมื่อเติมกรดจึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง สำหรับเบนซีนซัลโฟนาไมด์จากเอมีนชนิด 3° จะทำปฏิกิริยากับเบสให้เอมีนกลับคืนมา และเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือแอมโมเนียมของเอมันและกรดเบนซีนซัลโฟนิก ซึ่งสารทั้งสองสามารถละลายน้ำได้



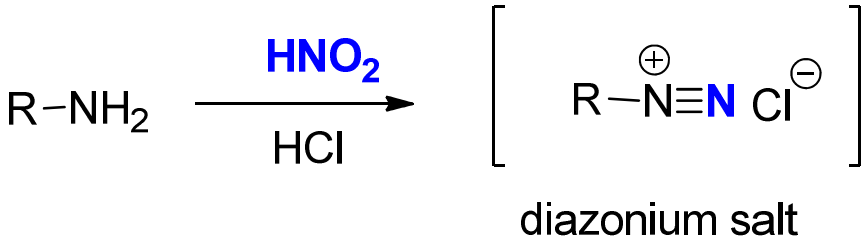
1.3 ปฏิกิริยากับกรดไนตรัส (HNO_2)

กรดไนตรัสเป็นกรดที่ไม่เสถียร จึงต้องเตรียมโดยใช้สารละลายโซเดียมไนไตรท์ ($NaNO_2$) ทำปฏิกิริยากับกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก แล้วใช้ทันที ดังสมการ

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow \mathbf{HNO_2} + NaCl$$

1) ปฏิกิริยาของ 1° amine กับกรดไนตรัส (HNO_2)

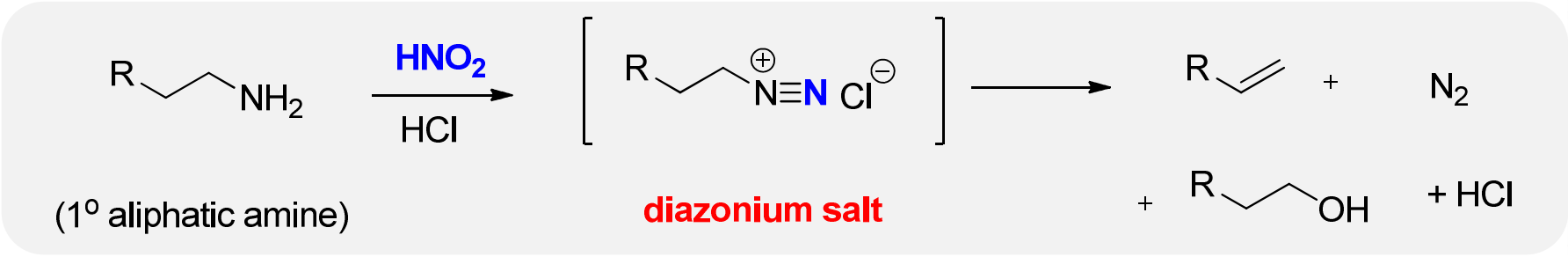
1° aliphatic amine เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไนตรัส (HNO_2) จะเกิดเป็น **เกลือไดเอโซเนียม (diazonium salt)** ซึ่งมีความเสถียรขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่ R



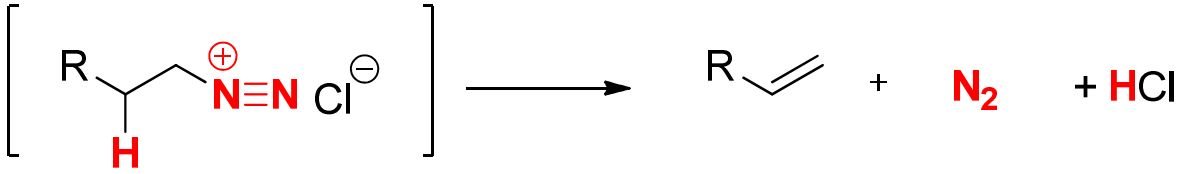
diazonium salt

1.1) 1° aliphatic amine

อะลิฟาติก เอมีนชนิด 1° ให้เกลือไดอะโซเนียมที่สลายตัวได้ง่าย สารที่เกิดจากการสลายตัว คือ แก๊สไนโตรเจน แอลคิล และหรือแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยานี้ไม่นิยมใช้สังเคราะห์สาร

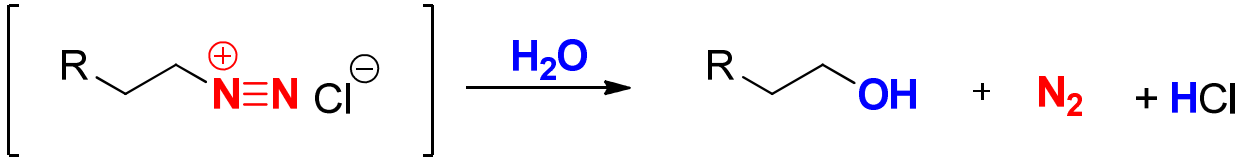


ปฏิกิริยาการกำจัด



diazonium salt

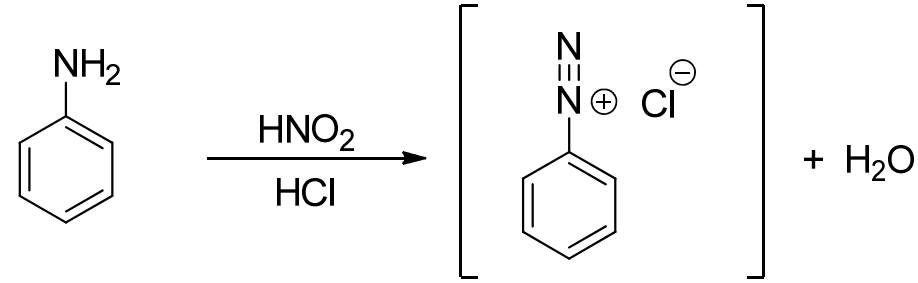
ปฏิกิริยาการแทนที่



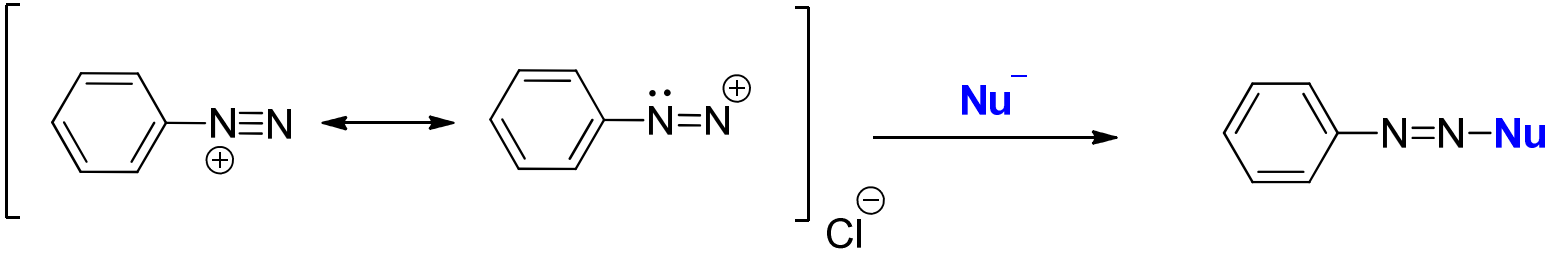
diazonium salt

1.2) 1° aromatic amine

สำหรับเกลือไดอะโซเนียมชนิดอะโรมาติกมีความเสถียรมากกว่าชนิดอะลิฟาติก โดยมีความเสถียรที่อุณหภูมิไม่เกิน 5 องศาเซลเซียส จึงสามารถใช้ในการสังเคราะห์สารบางชนิดได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่หรือการคู่ควบกับนิวคลีโอไฟล์บางชนิดได้



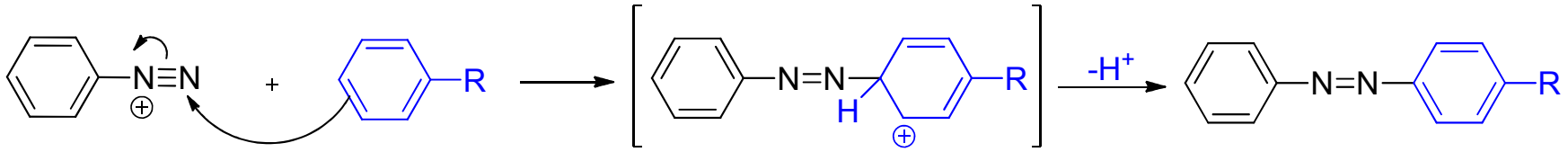
(aromatic amine) aryl diazonium salt



diazonium salt

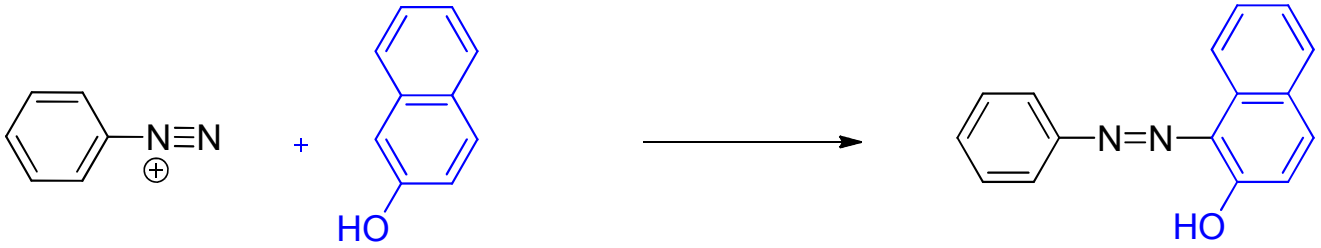
1.2) 1° aromatic amine

เอริลไดเอโซเนียมมีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโตรไฟล์ ดังนั้นจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็คโตรไฟล์กับสารประกอบอะโรมาติก ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาคู่ควบ (coupling reaction) ให้ผลผลิต ซึ่งเรียกว่า **สารประกอบเอโซ (azo compound)**



R = OH, NR_2

diazonium salt aromatic compound **azo compound**

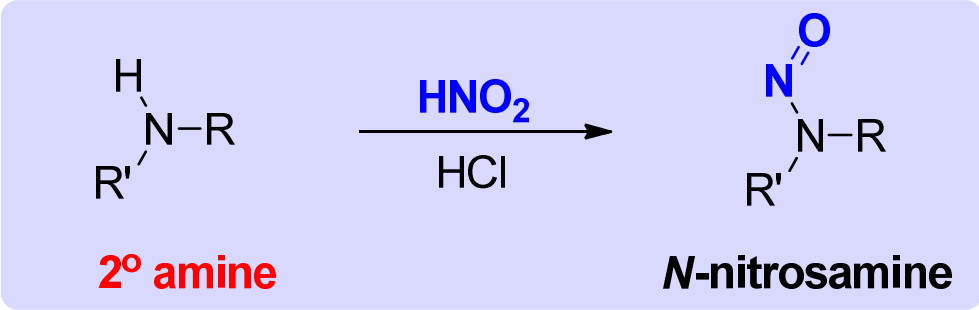


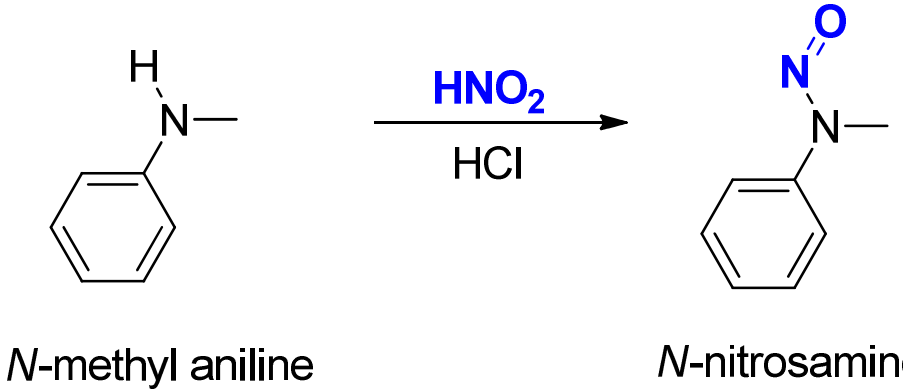
diazonium salt β-naphthol **azo compound**

90

2) ปฏิกิริยาของ 2° amine กับกรดไนตรัส (HNO_2)

2° amine เมื่อเกิดปฏิกิริยากับกรดไนตรัสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น *N*-nitrosamine ซึ่งไนโตรซามีนหลายชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง

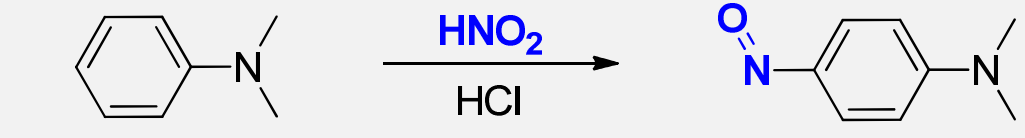




N-methyl aniline *N*-nitrosamine

3) ปฏิกิริยาของ 3° amine กับกรดไนตรัส (HNO_2)

เอมีนชนิด 3 ° ไม่สามารถบอกได้แน่นอนว่าจะเกิดปฏิกิริยากับกรดไนตรัสหรือไม่ ขึ้นอยู่กับหมู่แอลคิลหรือเอริลที่เกาะกับไนโตรเจน เช่น เมื่อนำ N,N-dimethyl aniline จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ในวงเบนซีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรซามีนดังปฏิกิริยา



N,N-dimethyl aniline nitrosamine

<u>การทดลอง</u>

1) การทดสอบสมบัติการละลาย

สารที่ใช้ทดสอบ

1. 1-butylamine (อะลิฟาติกเอมีน) 2. Aniline (อะโรมาติกเอมีน)

หยดเอมีน 2 หยด ลงในหลอดทดลอง 2 หลอด เติมน้ำกลั่น หลอดล่ะ 1 มิลลิลิตร เขย่า สังเกตการณ์ละลาย ถ้าเอมีนไม่ละลายน้ำให้สังเกตว่าเอมีนนั้นหนักหรือเบากว่าน้ำ บันทึกผล แล้วนำสารละลายทั้งสองหลอดไปทำการทดลองต่อในตอนที่ 2

2) ทดสอบความเป็นเบสของเอมีน

แบ่งสารละลาย 1-butylamine ในน้ำ (จากข้อ 9.1) ออกเป็นสองหลอด หยดฟีนอล์ฟทาลีน 1 หยดในหลอดที่ 1 และหยดบรอมทีมอลบลู 1 หยด ในหลอดที่ 2 เขย่าและสังเกตผลการทดลอง

3) ปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ (Hinsberg's test)

เตรียมหลอดทดลองมา 4 หลอด เติม

- aniline
- 1-butylamine
- *N*-methylaniline
- *N,N*-dimethylamine

ลงในหลอดทดลองแต่ละหลอด อย่างละ 2 หยด เติม benzene sulfonyl chloride ลงไป หลอดละ 4 หยด ปิดจุกยาง เขย่าอย่างแรง สังเกตการณ์เปลี่ยนแปลง เติม 2.5 M NaOH ลงไปในหลอดทั้งสามหลอดละ 2 มิลลิลิตร เขย่าแรง ๆ สังเกตผลการทดลอง แล้วเติม 2.5 M HCl 2 mL เขย่าแรง ๆ สังเกตผลการทดลองอีกครั้ง

4) ปฏิกิริยากับกรดไนตรัส

เติม 5 % β-naphthol ใน 10%NaOH ลงในหลอดทดลอง 3 หลอด ปริมาณหลอดละ 1 mL และเติมน้ำกลั่น 2 mL นำหลอดทดลองแช่ในอ่างน้ำเย็นให้เย็น เรียกว่า**สารละลาย ก**

4.1 เตรียมหลอดควบคุม

นำหลอดทดลองมา 1 หลอด เติม 10% $NaNO_2$ 3 mL แช่อ่างน้ำแข็งให้เย็น เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 mL ที่เย็น อย่างช้า ๆ จะเห็นฟองแก๊สเกิดขึ้น แล้วเติม β-naphthol ใน**สารละลาย ก** ลงในหลอด สังเกตสีซึ่งจะใช้ในการเปรียบเทียบสีจากปฏิกิริยาคู่ควบของ 1-butylamine และ aniline ที่จะทำต่อไป

4.2 ปฏิกิริยาของอะลิฟาติกเอมีน

นำหลอดทดลองมา 2 หลอด เติม 1-butylamine 10 หยด ในหลอดทดลองแต่ละหลอด เติมน้ำกลั่น 1 mL และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 mL เติม 10% $NaNO_2$ ที่แช่เย็นไว้ 1 mL เขย่าให้เข้ากันในน้ำแข็งนั้น สังเกตว่ามีฟองแก๊สเกิดขึ้นขณะเย็นหรือไม่

หลอดที่ 1 นำมาตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง สังเกตการเปลี่ยนแปลง

หลอดที่ 2 **เติมสารละลาย ก** ที่เตรียมไว้ลงในหลอดที่ 2 สังเกตผลที่ได้เทียบกับสารควบคุม (ทำในอ่างน้ำเย็น)

4.3 ปฏิกิริยาของอะโรมาติกเอมีนชนิด 1°

เติม aniline 10 หยด ลงในหลอดทดลอง 2 หลอด เติมน้ำกลั่น 1 mL และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 20 หยด แช่ในอ่างน้ำเย็น เติม 10% $NaNO_2$ ที่แช่เย็น 2 mL เขย่าให้เข้ากัน สังเกตว่ามีฟองแก๊สเกิดขึ้นขณะเย็นหรือไม่

หลอดที่ 1 นำมาตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง สังเกตการเปลี่ยนแปลง

หลอดที่ 2 เติมสารละลาย ก ที่เตรียมไว้ลงในหลอดที่ 2 สังเกตผลที่ได้เทียบกับสารควบคุม (ทำในอ่างน้ำเย็น)

4.4 ปฏิกิริยาของเอมีนชนิด 2°

เติม *N*-methylaniline 10 หยด ลงในหลอดทดลอง เติมน้ำกลั่น 1 mL และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 15 หยด นำไปแช่ในอ่างน้ำเย็น เติม 10%$NaNO_2$ ที่เย็น 1 mL คนให้เข้ากัน สังเกตผล

4.5 ปฏิกิริยาของเอมีนชนิด 3°

เติม *N,N*-methylaniline 10 หยด ลงในหลอดทดลอง เติมน้ำกลั่น 1 mL และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 15 หยด นำไปแช่ในอ่างน้ำเย็น เติม 10%$NaNO_2$ ที่เย็น 1 mL คนให้เข้ากัน สังเกตผล

บันทึกผลการทดลอง

การทดลองที่ 1 สารประกอบเอมีน

ตารางบันทึกผลการทดลอง

สมบัติการละลายและความเป็นเบสของเอมีน

สารประกอบเอมีน	การละลายในน้ำ	ความเป็นกรด-เบส
1-butylamine		
aniline		

สมบัติทางเคมีของสารประกอบเอมีน

ปฏิกิริยา	1-butylamine	aniline	*N*-methylaniline	*N*,*N*-dimethylaniline	หลอดควบคุม
Hinberg's test					-
ปฏิกิริยากับกรดไนตรัส					

ให้นักศึกษาเขียน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทุกปฏิกิริยา

อภิปรายผลการทดลอง

สรุปผลการทดลอง