

เอกสารประกอบการสอน

วิชา เคมีอินทรีย์ (102105)

โดย

ดร. พิชญา ตระการรุ่งโรจน์

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

คำนำ

เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีอินทรีย์ (102105) นี้ ได้ใช้ประกอบการเรียนการสอนในรายวิชาดังกล่าว ตั้งแต่ภาคการศึกษาที่ 3/2544 เป็นต้นมา ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งเนื้อหาของเอกสารประกอบการสอนเล่มนี้ ประกอบไปด้วยหลักการในเบื้องต้นของเคมีอินทรีย์ ทั้งในแง่โครงสร้างและคุณสมบัติของสารประกอบอินทรีย์ รวมถึงปฏิกิริยาที่สำคัญของสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยจะเน้นตั้งแต่พื้นฐานของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ กลไกในการเกิดปฏิกิริยา พร้อมตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญของสารประกอบอินทรีย์แต่ละประเภท

ทั้งนี้ผู้เขียนหวังว่าเอกสารประกอบการสอนเล่มนี้ จะเป็นประโยชน์ต่อทั้งนักศึกษาและผู้สนใจในวิชาเคมีอินทรีย์โดยทั่วไป ในการใช้เป็นพื้นฐานสำหรับการพัฒนาความรู้ในการศึกษาเคมีอินทรีย์ระดับสูงต่อไป

ดร.พิชญ์ ตรีการรุ่งโรจน์

แผนการสอนวิชาเคมีอินทรีย์ (102105)

วิชาเคมีอินทรีย์ (102105) เป็นวิชาสำหรับหลักสูตรปริญญาตรีจำนวน 3 หน่วยกิต เนื้อหาจะเกี่ยวข้องกับเคมีของสารประกอบอินทรีย์ ทั้งในแง่ของโครงสร้าง การเรียกชื่อ และปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์แต่ละประเภท รายวิชานี้ประกอบไปด้วยหัวข้อสำคัญดังต่อไปนี้

หัวข้อ	ชั่วโมงในการสอน
1. หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์	3
2. สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	4
3. อัลคีนและอัลไคน์	5
4. สารประกอบแอโรแมติก	4
5. อัลคิลเฮไลด์	4
6. แอลกอฮอล์ฟีนอลและอีเทอร์	4
7. แอลดีไฮด์และคีโตน	5
8. กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	4
9. อะมีนและสเตอริโอเคมี	3

คะแนนสำหรับวิชาเคมีอินทรีย์ (102105)

แบ่งออกเป็น

คะแนนสอบกลางภาค	40%
คะแนนสอบปลายภาค	50%
คะแนนการบ้าน และ Quiz	10%

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์	1
บทที่ 2 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	19
บทที่ 3 อัลคีนและอัลไคน์	37
บทที่ 4 สารประกอบแอโรแมติก	56
บทที่ 5 อัลคิลเฮไลด์	68
บทที่ 6 แอลกอฮอล์ฟีนอลและอีเทอร์	85
บทที่ 7 แอลดีไฮด์และคีโตน	106
บทที่ 8 กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	124
บทที่ 9 อะมีนและสเตอริโอเคมี	150

บทที่ 1

หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์ (Organic Chemistry)

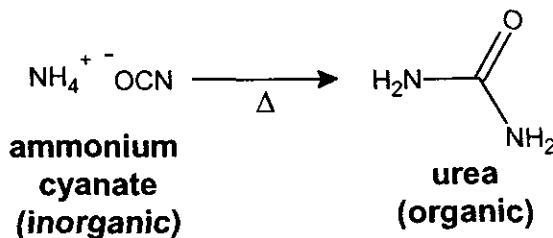
เคมีอินทรีย์ เป็นสาขาวิชาที่ศึกษาสารประกอบของคาร์บอน ทั้งนี้จะไม่รวมถึงสารประกอบของคาร์บอนที่ได้จากแร่ธาตุ เช่น เพชร และกราไฟต์ เป็นต้น สารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ล้อมรอบตัวเรามีอยู่มากมาย เช่น อาหาร เครื่องสำอาง และ ยารักษาโรค เป็นต้น



1.1. ความเป็นมาของเคมีอินทรีย์

เคมีอินทรีย์มีประวัติมายาวนาน นับตั้งแต่กลางศตวรรษที่ 17 นักวิทยาศาสตร์ในสมัยนั้น ได้ให้คำจำกัดความของสารประกอบอินทรีย์ว่าเป็น สารประกอบที่มาจากสิ่งมีชีวิตและต้องอาศัยพลังชีวิต หรือ vital force ในการสร้างขึ้นมา ซึ่งจะต่างจากสารประกอบอนินทรีย์ ที่มาจากแร่ธาตุต่างๆ

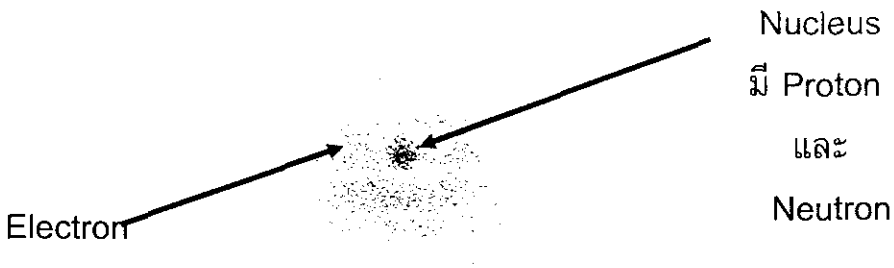
จนกระทั่งในปี 1828 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันชื่อ Friedrich Wöhler สามารถสังเคราะห์ยูเรียได้จาก ammonium cyanate ตามสมการต่อไปนี้



1.2. โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์

1.2.1. ทฤษฎีโครงสร้างอะตอม

อะตอมประกอบไปด้วยนิวเคลียส และกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนอยู่ล้อมรอบ ภายในนิวเคลียสยังประกอบไปด้วยโปรตอนซึ่งมีประจุบวกและนิวตรอนซึ่งเป็นกลาง ส่วนอิเล็กตรอนนั้นจะมีประจุเป็นลบ ในแต่ละอะตอมของธาตุนั้น จำนวนอิเล็กตรอนจะเท่ากับจำนวนของโปรตอน ซึ่งก็คือเลขอะตอมของธาตุนั้นๆ ส่วนมวลอะตอม คือผลรวมของโปรตอนและนิวตรอน



1.2.2. ออร์บิทัลเชิงอะตอม (Atomic Orbitals)

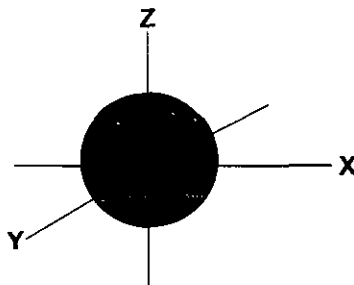
ในแต่ละอะตอมจะมีบริเวณซึ่งมีกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอนอยู่ เรียกว่า ออร์บิทัลเชิงอะตอมหรือ อะตอมมิกออร์บิทัล ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น s p d และ f ออร์บิทัล โดยพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัลในชั้นพลังงานต่างๆ สามารถเรียงจากต่ำไปสูงได้ดังต่อไปนี้

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p$$

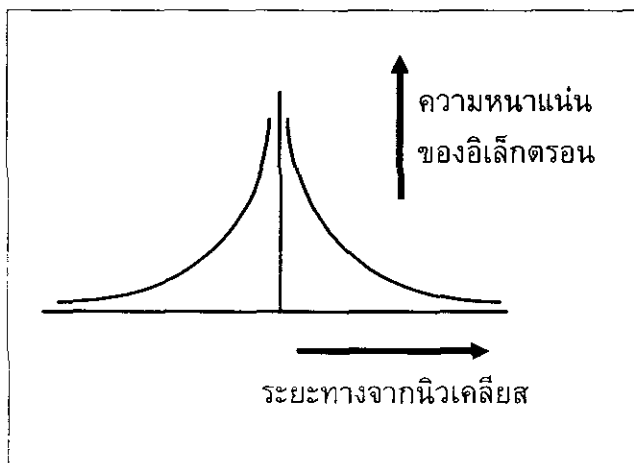
สำหรับสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งเป็นการศึกษาสารประกอบของคาร์บอน จะเกี่ยวข้องกับ s และ p ออร์บิทัลเท่านั้น ซึ่งออร์บิทัลทั้งสองชนิดมีลักษณะดังต่อไปนี้

S ออร์บิทัล

ลักษณะของ s ออร์บิทัลนั้น จะมีรูปร่างเป็นทรงกลม (spherical shape) ซึ่งอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอ ในทุกแนวแกน x, y และ z

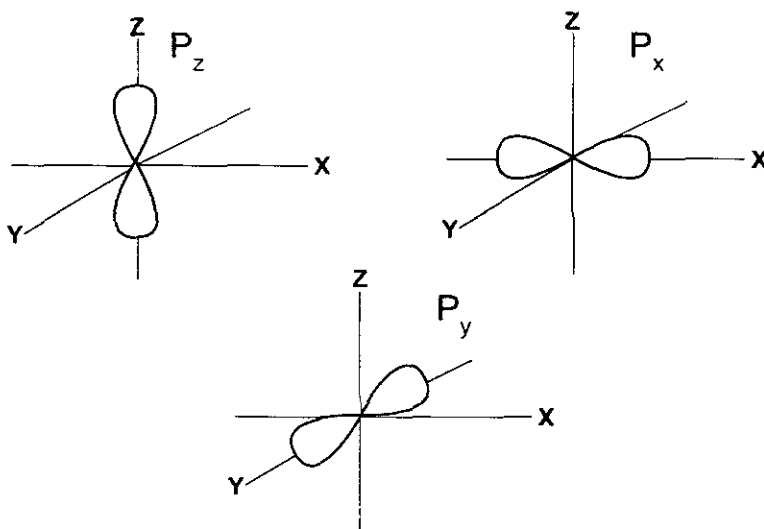


ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะลดลง ตามระยะทางที่ห่างจากนิวเคลียส ดังที่แสดงในกราฟ



P ออร์บิทัล

ลักษณะของ p ออร์บิทัล จะมีรูปร่างคล้าย dumbbell จำนวน 3 ออร์บิทัล ในแนวแกน x y และ z ซึ่งทั้งสามออร์บิทัลจะมีพลังงานเท่ากัน (degenerate)



1.2.3. โครงสร้างทางอิเล็กตรอนของอะตอม (Electronic Configuration of Atoms)

ในการบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลนั้น จะยึดหลักการและกฎทั้ง 3 ข้อ ดังต่อไปนี้

1. Aufbau principle : เริ่มบรรจุอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำไปสูง
 2. Pauli exclusion principle : จำนวนอิเล็กตรอนมากที่สุดในแต่ละออร์บิทัลคือ 2
 3. Hund's rule : ถ้าออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน อิเล็กตรอนจะอยู่ในออร์บิทัลที่ว่างก่อน
- ซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลชั้นนอกสุด เรียกว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron)

ค่า EN จะมีความสัมพันธ์กับพันธะเคมี สำหรับพันธะไอออนิก อะตอมที่มาสสร้างพันธะกัน จะมีค่า EN แตกต่างกันมาก เช่น สารประกอบ NaCl นั้น Na มีค่า EN เป็น 1.0 และ Cl มีค่า EN สูงกว่ามาก คือ มีค่าเท่ากับ 3 ในกรณีของพันธะโคเวเลนต์ อะตอมที่มาสสร้างพันธะกัน จะมีค่า EN เท่ากันหรือแตกต่างกันไม่มาก เช่น CH_4 นั้น C จะมีค่า EN เท่ากับ 2.5 ซึ่งใกล้เคียงกับ H ซึ่งมีค่า EN เท่ากับ 2.1 เป็นต้น

1.2.6. กฎออกเตต (Octet Rule)

กฎออกเตตได้กล่าวไว้ว่า ในการเกิดพันธะเคมีแต่ละอะตอมจะพยายามให้มีจำนวนอิเล็กตรอนล้อมรอบเหมือนธาตุในหมู่ที่ 8 (Noble gas) เช่น NaCl นั้น Na ซึ่งมีโครงสร้างทางอิเล็กตรอน เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ต้องให้อิเล็กตรอนไป 1 ตัว เพื่อให้เหมือนกับ Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) ส่วน Cl มีโครงสร้างทางอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ต้องรับอิเล็กตรอนมา 1 ตัว เพื่อให้เหมือนกับ Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

1.2.8. ค่าเวเลนซ์ (Valence)

คือ จำนวนของพันธะที่เกิดได้ของอะตอม จะแตกต่างจากเวเลนซ์ อิเล็กตรอนที่กล่าวไปแล้ว จำนวนพันธะที่เกิดได้ของแต่ละอะตอมนั้นคือ จำนวนอิเล็กตรอนที่อะตอมต้องการเพื่อให้อิเล็กตรอนล้อมรอบเป็น 2 หรือ 8 เช่น

ตัวอย่างที่ 1

อะตอม H มีโครงสร้างทางอิเล็กตรอนเป็น $1s^1$ ดังนั้นจะขาดไป 1 อิเล็กตรอนจะเหมือน He ค่าเวเลนซ์จะเท่ากับ 1 หรือ monovalent

ตัวอย่างที่ 2

อะตอม C มีโครงสร้างทางอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ จะขาดไป 4 อิเล็กตรอน จึงจะครบ 8 ดังนั้นค่าเวเลนซ์จะเท่ากับ 4 หรือ tetravalent

ตัวอย่างที่ 3

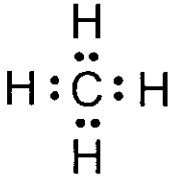
อะตอม N มีโครงสร้างทางอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^3$ ดังนั้นจะขาดไป 3 อิเล็กตรอน จึงจะครบ 8 ดังนั้นค่าเวเลนซ์จะเท่ากับ 3 หรือ trivalent

ตัวอย่างที่ 4

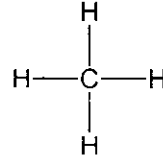
อะตอม O มีโครงสร้างทางอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^4$ ดังนั้นจะขาดไป 2 อิเล็กตรอนจึงจะครบ 8 ดังนั้นค่าเวเลนซ์จะเท่ากับ 2 หรือ divalent

1.2.9. การเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส (Lewis Structure)

สูตรโครงสร้างแบบลิวอิส สามารถเขียนได้ทั้ง สูตรแบบจุด และสูตรแบบเส้น ตัวอย่าง เช่น CH_4 ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยว

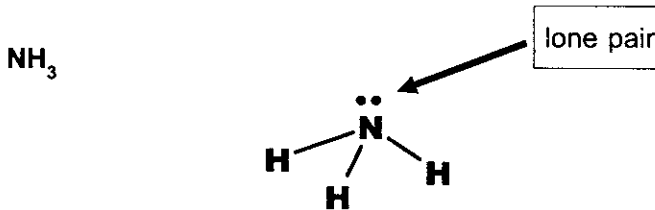
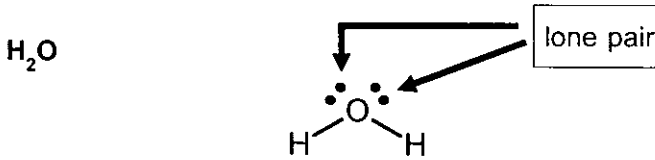


สูตรแบบจุด



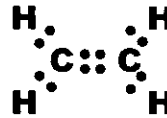
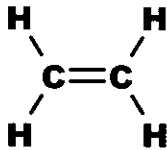
สูตรแบบเส้น

สำหรับ H_2O และ NH_3 นั้นจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) อยู่ด้วย



โมเลกุลที่มีพันธะคู่ เช่น ethylene และโมเลกุลที่มีพันธะสาม เช่น acetylene สามารถเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสได้คือ

C_2H_4 (ethylene)

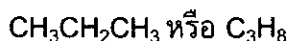


C_2H_2

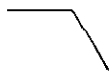


นอกจากโครงสร้างแบบลิวอิสแล้วยัง มีการเขียนสูตรโครงสร้างแบบอื่นๆ ได้แก่

สูตรแบบย่อ (condensed formula) ซึ่งจะไม่แสดงให้เห็นถึงพันธะระหว่างอะตอม เช่น



สูตรแบบเส้น (line-angle formula) นิยมใช้กันมาก โดยเฉพาะกับโมเลกุลขนาดใหญ่ การเขียนสูตรแบบเส้นนั้นแต่ละมุม คือ ตำแหน่งของคาร์บอน โดยไม่เขียนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโครงสร้าง ยกเว้นในตำแหน่งที่แสดงถึงหมู่ที่สำคัญ เช่น สูตรแบบเส้นของ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ สามารถเขียนได้คือ



แบบฝึกหัดที่ 1.1

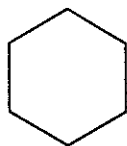
จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสของสารประกอบต่อไปนี้

- N_2
- HCN
- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$
- HNNH
- C_3H_6

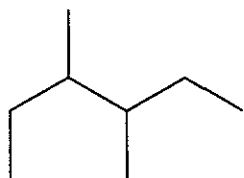
แบบฝึกหัดที่ 1.2

จงเขียนสูตรโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุล และเขียน Lewis Structure ของสารต่อไปนี้

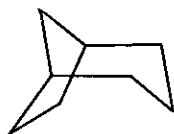
a.



b.



c.



1.2.10. ดัชนีของการขาดไฮโดรเจน (Degree of Hydrogen Deficiency)

ดัชนีของการขาดไฮโดรเจน (IHD) หรือ ดัชนีของการไม่อิ่มตัว (Degree of Unsaturation) จะมีประโยชน์ในการบอกถึงการมีพันธะคู่หรือพันธะสามภายในโมเลกุล หรือ การเป็นสารประกอบที่ปีนวง โดยมีสูตรที่ใช้ในการคำนวณ คือ

$$\text{IHD} = \text{number of C} - \frac{\text{number of H}}{2} - \frac{\text{number of halogens}}{2} + \frac{\text{number of nitrogen}}{2} + 1$$

ถ้า IHD = 0 มีแต่พันธะเดี่ยวเท่านั้น

ถ้า IHD = 1 มี 1 พันธะคู่ หรือ 1 วง

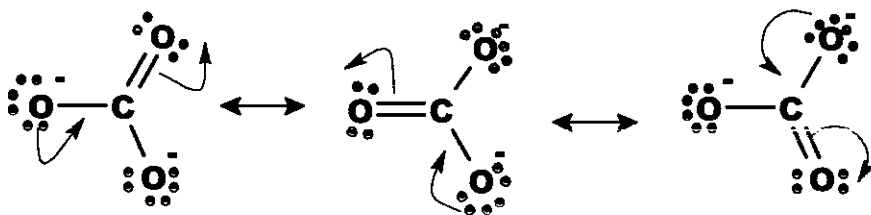
ถ้า IHD = 2 มี 1 พันธะสาม หรือ 2 พันธะคู่ หรือ 1 พันธะคู่ กับ 1 วง

ถ้า IHD = 4 มักจะเป็นสารประกอบพวกเบนซีน

เช่น CH_4 จะมีค่า IHD เป็น 0 หมายถึงสารประกอบนี้ มีแต่พันธะเดี่ยวเท่านั้น ส่วน ethylene (C_2H_4) และ acetylene (C_2H_2) จะสามารถหาค่า IHD ได้เป็น 1 และ 2 ตามลำดับ

1.2.11. โครงสร้างเรโซแนนซ์ (Resonance Structure)

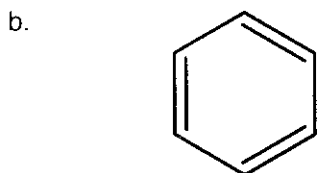
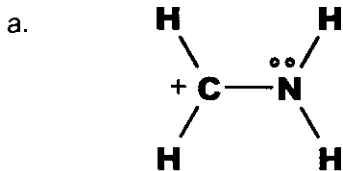
โครงสร้างเรโซแนนซ์ คือโครงสร้างแบบ Lewis ของสารประกอบเดียวกัน แต่จะต่างกันที่ตำแหน่งของอิเล็กตรอน สำหรับโครงสร้างของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ จะเป็นโครงสร้างผสมของโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่างๆ เรียกว่า เรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid) เช่น CO_3^{2-}



ข้อสังเกต การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จะเริ่มจากจุดที่มีอิเล็กตรอนมากไปหาน้อยเสมอ เช่น จากอะตอมที่มีประจุลบ หรือ จากอิเล็กตรอนคู่บนในไตรเจน หรือ จากพันธะคู่ เป็นต้น

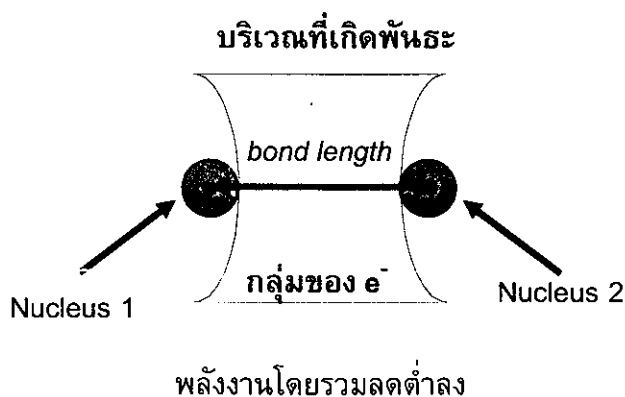
แบบฝึกหัดที่ 1.3

จงเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ ของสารประกอบต่อไปนี้



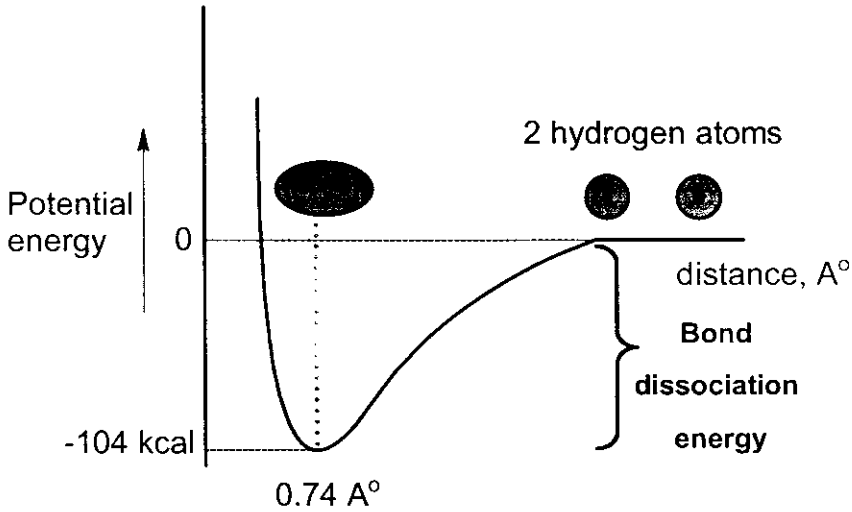
1.3. ทฤษฎีการเกิดพันธะเคมี

ในการเกิดพันธะเคมี อะตอมที่จะเกิดพันธะกันเคลื่อนที่มาใกล้กัน ทำให้พลังงานโดยรวมของระบบจะลดลงเพราะมีแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสทั้งสอง ซึ่งระยะห่างระหว่างนิวเคลียสทั้งสองเมื่อมีการสร้างพันธะ จะเรียกว่า ความยาวพันธะ (bond length) หากอะตอมทั้งสองเคลื่อนที่เข้าไปใกล้กันมากกว่านี้ แรงผลักระหว่างประจุที่เหมือนกันจะมากกว่าแรงดึงดูดของประจุที่ต่างกัน ทำให้พลังงานโดยรวมเพิ่มขึ้น และจะไม่เกิดพันธะ



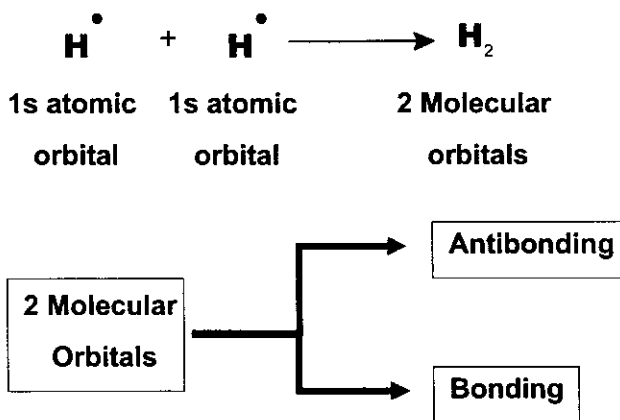
ตัวอย่างในกรณีของการเกิดเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน(H_2) ไฮโดรเจน 2 อะตอมจะเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันจนกระทั่งมีการสร้างพันธะ โดยจะมีความยาวพันธะเท่ากับ 0.74 \AA พลังงานที่ลดต่ำลงเมื่อเกิดพันธะคือ Bond Dissociation Energy ซึ่งเป็นพลังงานที่ต้องใส่เข้าไปเพื่อทำให้พันธะแตกออกนั่นเอง

ภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานกับระยะทางระหว่างนิวเคลียสของไฮโดรเจน 2 อะตอม



ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbitals)

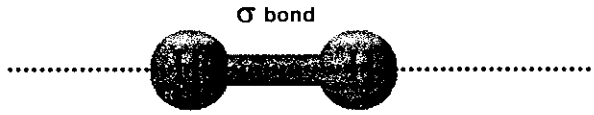
ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายการเกิดพันธะของโมเลกุล ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลนี้ เกิดจากการรวมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) ผลรวมของจำนวนออร์บิทัลเชิงอะตอม จะเท่ากับจำนวนของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้น เช่น H_2 โมเลกุล เกิดจากการรวมกันของ 1s ออร์บิทัล ของแต่ละ H อะตอม เกิดเป็น 2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ได้แก่ bonding ซึ่งมีพลังงานต่ำ และ antibonding ซึ่งมีพลังงานสูง



1.4. ประเภทของพันธะในสารประกอบอินทรีย์

พันธะในสารประกอบอินทรีย์ สามารถแบ่งออกได้เป็น

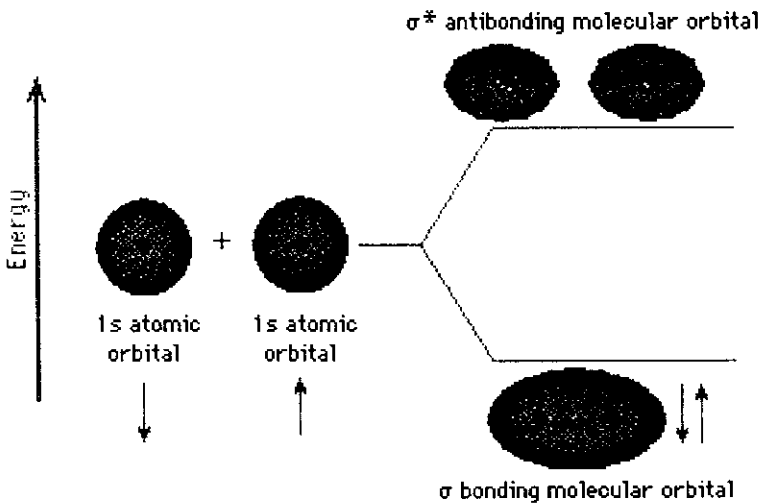
1. พันธะซิกมา (sigma bond, σ) คือ พันธะเดี่ยวในสารประกอบอินทรีย์ พันธะซิกมานี้ เป็นพันธะที่อยู่ในระนาบเดียวกันกับนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง ที่มาเกิดพันธะกัน



โดยอาจเกิดจากการรวมกันของ s ออร์บิทัล กับ s ออร์บิทัล หรือ s ออร์บิทัล กับ p ออร์บิทัล หรือ p ออร์บิทัล กับ p ออร์บิทัล หรือ การรวมกันของไฮบริดออร์บิทัล ก็ได้

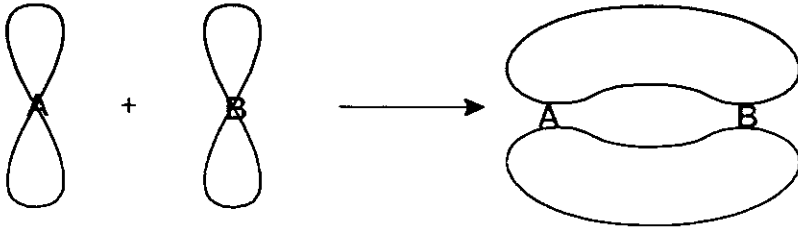


ในกรณีของการเกิดโมเลกุลไฮโดรเจน เป็นการรวมกันของ s ออร์บิทัล กับ s ออร์บิทัล ซึ่งสามารถเขียนแผนภูมิแสดงระดับพลังงานได้คือ

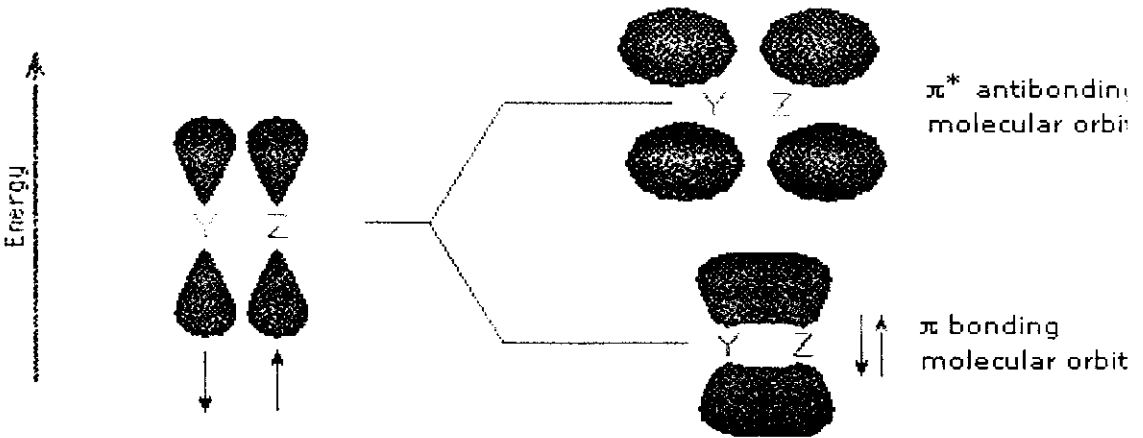


อ้างอิง: <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro3.htm>

2. พันธะไพ (pi bond, π) คือ พันธะที่จะเกิดขึ้นจะตั้งฉากกับระนาบกับนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองที่เกิดพันธะกัน ซึ่งจะพบในสารประกอบอินทรีย์ที่มีพันธะคู่ และพันธะสาม



แผนภูมิแสดงพลังงานในการเกิดพันธะไพ



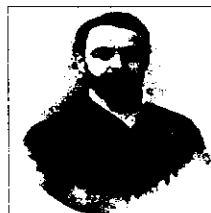
อ้างอิง: <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro3.htm>

1.5. โครงสร้างสามมิติของสารประกอบอินทรีย์

ในปี ค.ศ.1847 นักวิทยาศาสตร์ 2 ท่าน ได้แก่ Jacobus H. van 't Hoff และ Joseph Achille Le Bel ได้เป็นผู้บุกเบิกในการศึกษาโครงสร้างของ methane ที่พบว่า มีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า หรือ tetrahedral ความรู้และความเข้าใจในเชิงโครงสร้างสามมิติของสารประกอบอินทรีย์ จะมีประโยชน์ในการอธิบายถึงคุณสมบัติทั้งในเชิงกายภาพ และคุณสมบัติในเชิงเคมีของสารประกอบได้



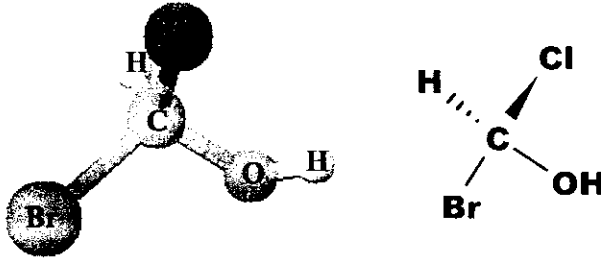
Jacobus H. van 't Hoff



Joseph Achille Le Bel

1.5.1. การเขียนโครงสร้างสามมิติของสารประกอบอินทรีย์

โครงสร้างสามมิติของสารประกอบอินทรีย์นั้น หากพันธะนั้นอยู่ในระนาบเดียวกับกระดาษ จะใช้เส้นพันธะธรรมดา สำหรับพันธะที่ในระนาบที่พุ่งเข้ามาหาเรา จะใช้เส้นหนา และพันธะที่อยู่ทางด้านหลัง หรือไกลจากเราจะใช้เส้นประ ดังตัวอย่าง



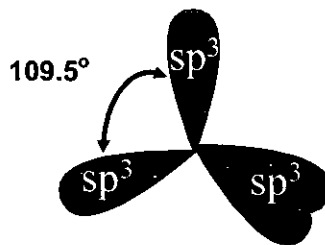
1.5.2. ไฮบริดไดเซชัน (Hybridization)

ไฮบริดไดเซชัน เป็นการผสมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม เพื่อให้ได้เป็นไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital) สำหรับสารประกอบอินทรีย์ จะมีไฮบริดออร์บิทัลที่เกี่ยวข้อง อยู่ 3 ชนิดได้แก่

Hybrid Orbital	มุมระหว่างพันธะ	รูปทรงทางเรขาคณิต
sp^3	109.5°	Tetrahedral
sp^2	120°	Trigonal Planar
sp	180°	Linear

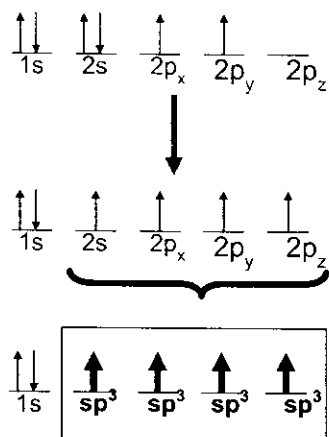
1. ไฮบริดออร์บิทัลชนิด sp^3

เกิดจากการรวมกันของ s ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p ออร์บิทัล 3 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp^3 จำนวน 4 ไฮบริดออร์บิทัล ซึ่งมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็น tetrahedral ที่มีมุมระหว่างพันธะเป็น 109.5°

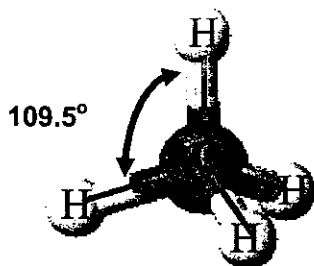


การเกิดไฮบริดออร์บิทัล ชนิด sp^3 ของคาร์บอน

จากโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของคาร์บอนที่เป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ อิเล็กตรอนใน 2s ออร์บิทัล จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ใน p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ จากนั้นจะเกิดการรวมกันระหว่าง s ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p ออร์บิทัล จำนวน 3 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp^3 ไฮบริดออร์บิทัล ที่มีพลังงานเท่ากันจำนวน 4 ออร์บิทัล



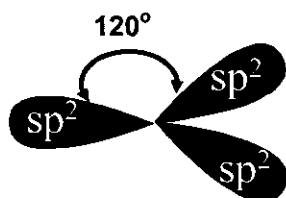
ตัวอย่าง methane (CH_4)



พันธะเดี่ยว (σ bond) ทั้ง 4 พันธะของ C
จะเป็น sp^3 hybridization

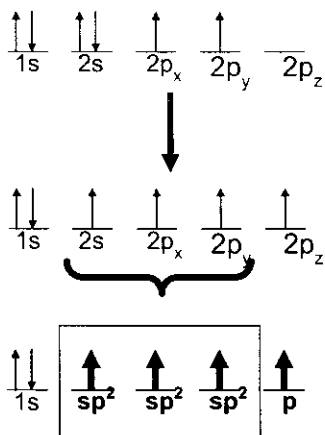
2. ไฮบริดออร์บิทัลชนิด sp^2

เกิดจากการรวมกันของ s ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp^2 จำนวน 3 ไฮบริดออร์บิทัล ซึ่งมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็น trigonal planar ที่มีมุมระหว่างพันธะเป็น 120°

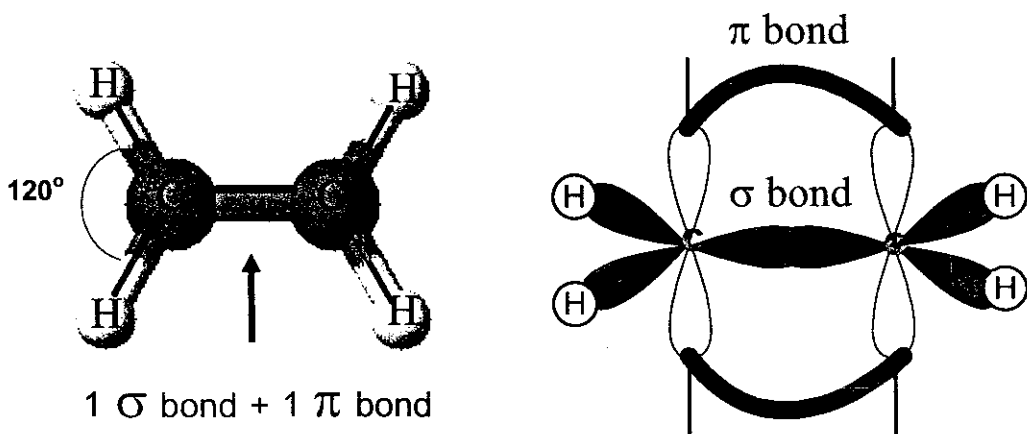


การเกิดไฮบริดออร์บิทัลชนิด sp^2 ของคาร์บอน

อิเล็กตรอนใน $2s$ ออร์บิทัล จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ใน p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ เช่นเดียวกับ การเกิดไฮบริดออร์บิทัลชนิด sp^3 จากนั้นจะเกิดการรวมกันระหว่าง s ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p ออร์บิทัล จำนวน 2 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp^2 ไฮบริดออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน จำนวน 3 ออร์บิทัล และเหลืออิเล็กตรอนใน p ออร์บิทัล 1 ตัว ซึ่งสามารถเกิดพันธะได้ 1 พันธะ

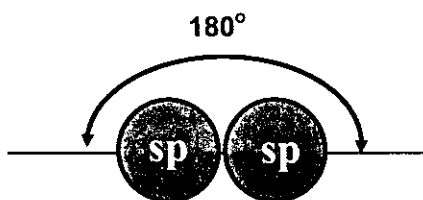


ตัวอย่าง ethylene (C_2H_4)



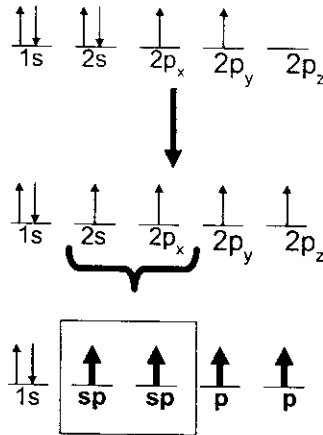
3. ไฮบริดออร์บิทัล ชนิด sp

เกิดจากการรวมกันของ s และ p ออร์บิทัล อย่างละ 1 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp ไฮบริดออร์บิทัล จำนวน 2 ออร์บิทัล ซึ่งมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็น linear ที่มีมุมระหว่างพันธะเป็น 180°

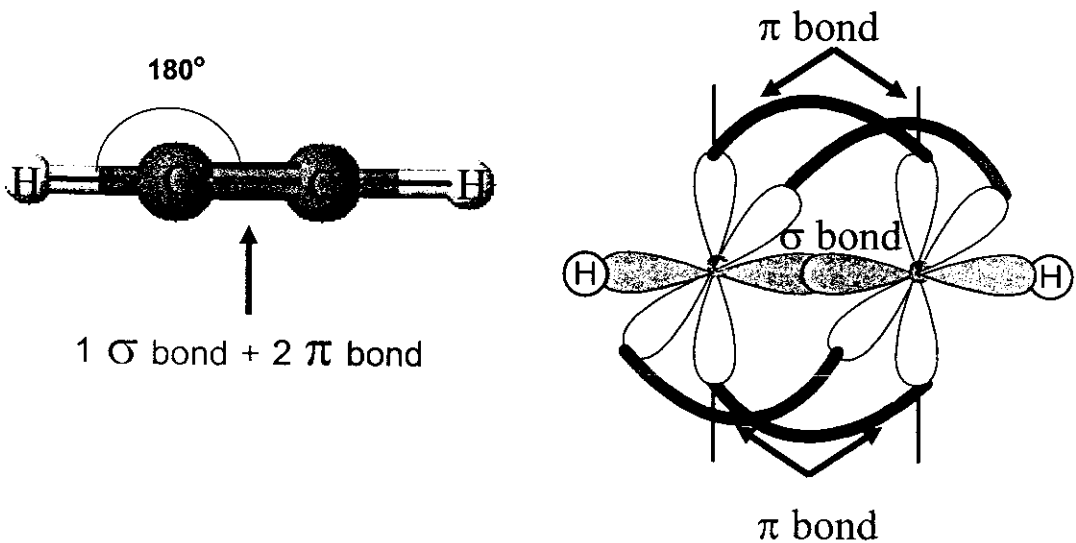


การเกิดไฮบริดออร์บิทัลชนิด sp ของคาร์บอน

อิเล็กตรอนใน 2s ออร์บิทัล จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ใน p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ เช่นเดียวกับ การเกิดของไฮบริดออร์บิทัล ชนิด sp^3 และ sp^2 จากนั้นจะเกิดการรวมกันระหว่าง s และ p ออร์บิทัล อย่างละ 1 ออร์บิทัล เกิดเป็น sp ไฮบริดออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันจำนวน 2 ออร์บิทัล และจะเหลืออิเล็กตรอนใน p ออร์บิทัล 2 ตัว ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฟได้ 2 พันธะ ซึ่งอยู่ในระนาบตั้งฉากซึ่งกันและกัน



ตัวอย่าง acetylene (C_2H_2)

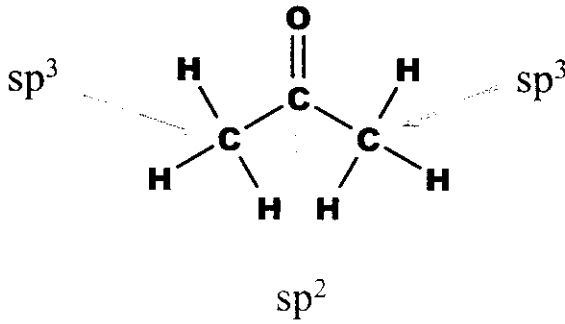


ข้อสังเกต การบอกไฮบริดไดเซชันของคาร์บอน สามารถทำได้ โดยการนับจำนวนของพันธะ σ

ถ้า σ bond = 4	(พันธะเดี่ยวทั้งหมด)	จะเป็น sp^3
ถ้า σ bond = 3	(มีพันธะคู่)	จะเป็น sp^2
ถ้า σ bond = 2	(อาจมีพันธะสาม)	จะเป็น sp

ตัวอย่าง

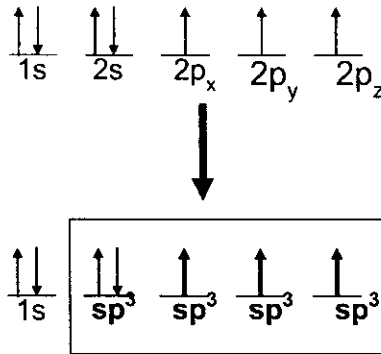
ไฮบริดไดเซชันของคาร์บอน ในตำแหน่งต่างๆ เป็นดังนี้



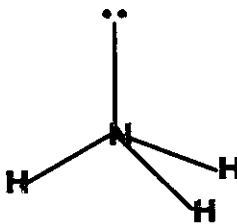
ไฮบริดไดเซชันของไนโตรเจนและออกซิเจน

สารประกอบอินทรีย์นั้น นอกจากจะประกอบด้วยคาร์บอนแล้วยังประกอบไปด้วยธาตุสำคัญ อื่นๆ ด้วย เช่น ไนโตรเจนและออกซิเจน ซึ่งการเกิดพันธะของธาตุเหล่านี้ ก็ใช้หลักการของไฮบริดไดเซชันมาใช้อธิบายโครงสร้างและรูปร่างทางเรขาคณิตด้วยเช่นกัน

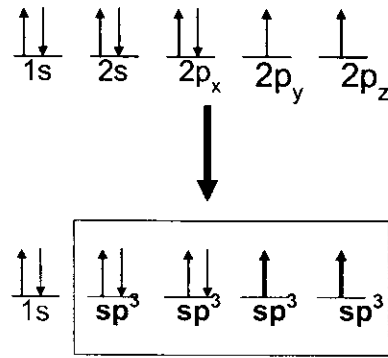
ในกรณีของไนโตรเจน เช่น พันธะใน ammonia (NH_3) ซึ่งไนโตรเจนจะมีไฮบริดไดเซชันเป็น sp^3 จะเห็นว่าไฮบริดออร์บิทัลทั้ง 4 นั้น จะมี 1 ออร์บิทัล ที่เป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว



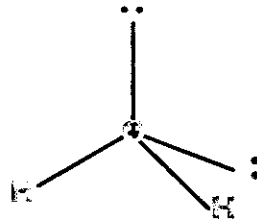
โครงสร้างของ NH_3 สามารถเขียนแสดงได้ดังต่อไปนี้



ในกรณีของออกซิเจน เช่นใน H_2O ซึ่งออกซิเจนจะมีไฮบริดไดเซชันเป็น sp^3 จะเห็นว่าไฮบริดออร์บิทัลทั้ง 4 นั้น จะมี 2 ออร์บิทัล ที่เป็นอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว



โครงสร้างของ H_2O สามารถเขียนแสดงได้ดังต่อไปนี้

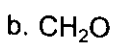
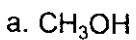


ข้อสังเกต ในการบอกไฮบริดไดเซชันของไนโตรเจนและออกซิเจน สามารถทำได้โดยการนับจำนวนของพันธะ σ และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

- | | |
|--|---------------|
| ถ้า σ bond + lone pair = 4 | จะเป็น sp^3 |
| ถ้า σ bond + lone pair = 3 (มีพันธะคู่) | จะเป็น sp^2 |
| ถ้า σ bond + lone pair = 2 (มีพันธะสาม) | จะเป็น sp |

แบบฝึกหัดที่ 1.4

จงเขียนโครงสร้างลิวอิสของสารประกอบต่อไปนี้ พร้อมทั้งบอกไฮบริดไดเซชันของทุกอะตอม ยกเว้น Hydrogen



บทที่ 2

ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons)

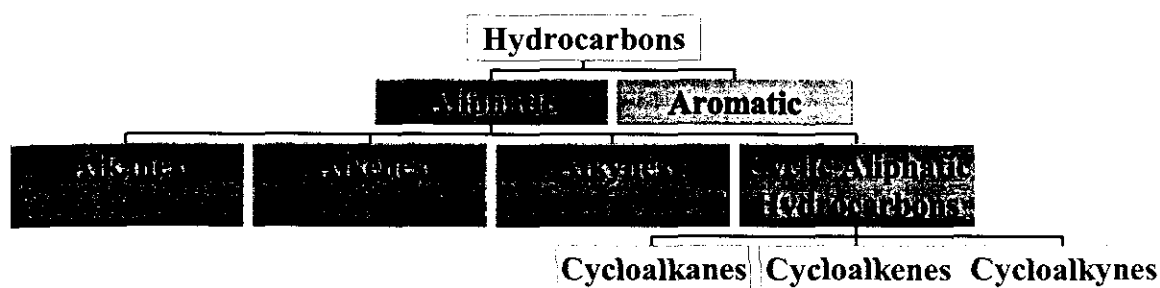
ในการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ จะมีการแบ่งสารประกอบเป็นกลุ่มต่างๆ ซึ่งสารประกอบแต่ละกลุ่มนั้นจะมีคุณสมบัติทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน อะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่ทำให้โมเลกุลมีคุณสมบัติเฉพาะตัวนี้ เรียกว่า หมู่ฟังก์ชัน

หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์อาจแบ่งออกได้เป็นชนิดต่างๆ ดังที่แสดงในตาราง

	Family						
	Alkane	Alkene	Alkyne	Aromatic	Haloalkane	Alcohol	Ether
Functional group	C—H and C—C bonds			Aromatic ring			
General formula	RH	RCH=CH ₂ RCH=CHR R ₂ C=CHR R ₂ C=CR ₂	RC≡CH RC≡CR	ArH	RX	ROH	ROR
Specific example	CH ₃ CH ₃	CH ₂ =CH ₂	HC≡CH		CH ₃ CH ₂ Cl	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃
IUPAC name	Ethane	Ethene	Ethyne	Benzene	Chloroethane	Ethanol	Methoxymethane
Common name ^a	Ethane	Ethylene	Acetylene	Benzene	Ethyl chloride	Ethyl alcohol	Dimethyl ether

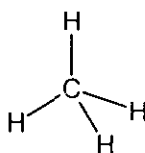
	Family						
	Amine	Aldehyde	Ketone	Carboxylic Acid	Ester	Amide	Nitrile
	RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N						RCN
	CH ₃ NH ₂						CH ₃ C≡N
	Methanamine	Ethanal	Propanone	Ethanoic acid	Methyl ethanoate	Ethanimide	Ethanenitrile
	Methylamine	Acetaldehyde	Acetone	Acetic acid	Methyl acetate	Acetamide	Acetonitrile

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons) คือ สารประกอบอินทรีย์ที่มีแต่คาร์บอน และไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ อะลิเฟติก (aliphatic) และแอโรแมติก (aromatic) ไฮโดรคาร์บอน ตามแผนภูมิต่อไปนี้

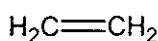


สารประกอบอะลิเฟติกไฮโดรคาร์บอน อาจแบ่งออกได้เป็น

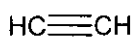
อัลเคน (Alkanes) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว ภายในโมเลกุลประกอบไปด้วยพันธะเดี่ยวเท่านั้น เช่น methane



อัลคีน (Alkenes) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว ภายในโมเลกุลจะมีพันธะคู่ เช่น ethylene

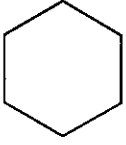


อัลไคน์ (Alkynes) สารประกอบอัลไคน์ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัวเช่นกัน แต่ภายในโมเลกุลจะมีพันธะสาม เช่น acetylene

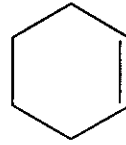


สารประกอบพวกที่เป็นวง (cyclic aliphatic hydrocarbons) ได้แก่ ไซโคลอัลเคน (cycloalkanes) ไซโคลอัลคีน (cycloalkenes) และไซโคลอัลไคน์ (cycloalkynes) ที่พบมากคือ 2 ประเภทแรก ส่วนไซโคลอัลไคน์นั้น จะพบในกรณีเป็นสารประกอบที่วงใหญ่มากเท่านั้น

ตัวอย่าง

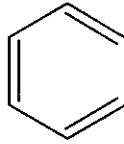


cyclohexane



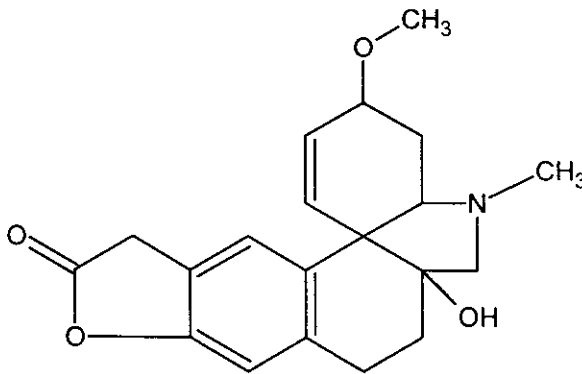
cyclohexene

สำหรับสารประกอบแอโรมาติก (Aromatic compounds) ได้แก่ เบนซีน และสารประกอบที่มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับเบนซีน ซึ่งคุณสมบัติทางเคมีจะแตกต่างจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อ้อมตัวอื่นๆ



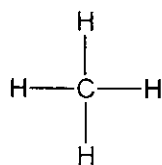
แบบฝึกหัดที่ 2.1

จงบอกหมู่ฟังก์ชันทั้งหมดที่มีอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

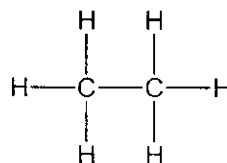


สารประกอบอัลเคน (Alkanes)

อัลเคน เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสูตรโมเลกุลเป็น C_nH_{2n+2} เช่น methane (CH_4) หรือ ethane (C_2H_6)



methane



ethane

2.1. การเรียกชื่อสารประกอบอัลเคน (Nomenclature of Alkanes)

การเรียกชื่อสารประกอบอัลเคน จะเป็นไปตามกฎของ IUPAC หรือ International of Pure and Applied Chemistry ซึ่งได้กำหนดให้ โซ่หลักจะต้องเป็นโซ่ที่มีจำนวนคาร์บอนมากที่สุด โดยจะใช้ prefix ในตาราง เป็นคำนำหน้า แล้วจะลงท้ายชื่อด้วย -ane

จำนวนคาร์บอน	Prefix
1	meth-
2	eth-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	hex-
7	hept-
8	oct-
9	non-
10	dec-

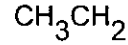
เมื่อกำหนดโซ่หลักได้แล้ว ให้พิจารณาหมู่ที่มาเกาะกับโซ่หลักซึ่งจะเรียกว่า หมู่แทนที่ (substituent groups) สำหรับการกำหนดตำแหน่งให้เริ่มนับตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักจากด้านที่อยู่ใกล้หมู่แทนที่มากที่สุด ในกรณีที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน จะกำหนดให้โซ่หลักจะมีหมู่แทนที่เกาะอยู่มาก กว่า และถ้ามีหมู่แทนที่มากกว่า 1 หมู่ที่ต่างกัน ให้เรียกตามลำดับตัวอักษรภาษาอังกฤษ แต่ถ้ามีหมู่แทนที่ ที่เหมือนกันมากกว่า 1 หมู่ให้เติม di-, tri-, tetra- นำหน้า

หมู่แทนที่ (Substituent Groups) คือ หมู่ที่มาเกาะอยู่กับโซ่หลัก สำหรับหมู่แทนที่ที่เป็นไฮโดรคาร์บอน จะเรียกว่า หมู่อัลคิล หรือ alkyl group (R) มีสูตรโมเลกุลเป็น C_nH_{2n+1} การ

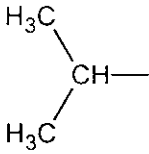
เรียกชื่อหมู่แอลคิล (R) จะประกอบไปด้วยส่วนที่เรียกว่า prefix ซึ่งจะเป็นชื่อของจำนวนคาร์บอนในหมู่แทนที่ แล้วลงท้ายด้วย -yl
ตัวอย่าง



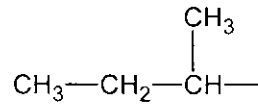
methyl



ethyl

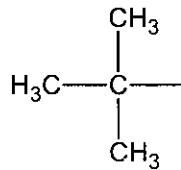


isopropyl



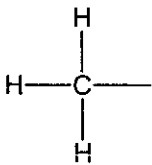
sec-butyl

(มาจาก secondary butyl)

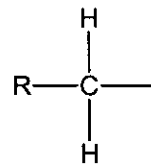


t-butyl หรือ tert-butyl (มาจาก tertiary butyl)

ลำดับชั้นในการแทนที่ (Degree of Substitution) จะดูตามจำนวนของหมู่แอลคิล ที่เกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนที่กำลังพิจารณา ดังนี้



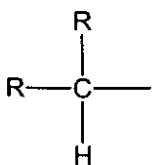
methyl



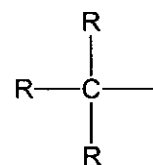
primary

ทั้งสามพันธะของ C ต่อกับ H เท่านั้น

หมู่ R จำนวน 1 หมู่ต่ออยู่กับ C



secondary

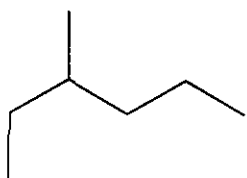


tertiary

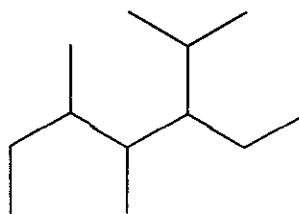
หมู่ R จำนวน 2 หมู่ต่ออยู่กับ C

หมู่ R จำนวน 3 หมู่ต่ออยู่กับ C

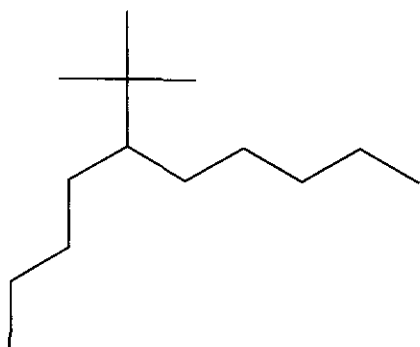
ตัวอย่าง การเรียกชื่อสารประกอบอัลเคน



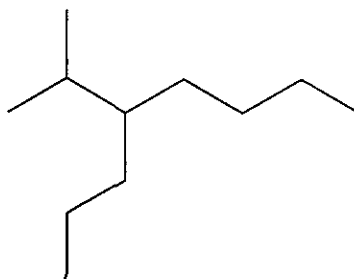
3-methylhexane



3-ethyl-2,4,5-trimethylheptane



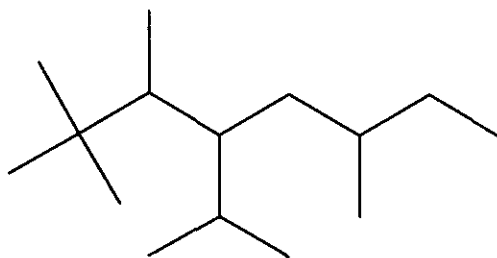
5-t-butyldecane



4-isopropyloctane

แบบฝึกหัดที่ 2.2

จงเรียกชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามกฎของ IUPAC

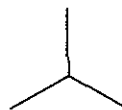


2.2. ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Structural Isomer)

สารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลเดียวกันแต่โครงสร้างต่างกัน เช่น n-butane (n มาจากคำว่า normal ใช้ในการบอกว่าเป็นอัลเคนที่เป็นโซ่ตรง) และ isobutane



n-butane



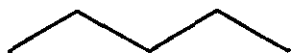
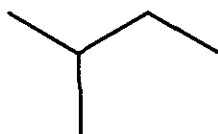
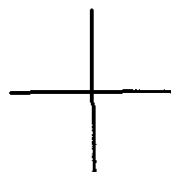
isobutane

แบบฝึกหัดที่ 2.3

จงเขียนโครงสร้างของ Structural isomer ที่เป็นไปได้ 9 ชนิดสำหรับสารที่มีสูตรโมเลกุล C_7H_{16} พร้อมทั้งเรียกชื่อสารประกอบเหล่านั้นด้วย

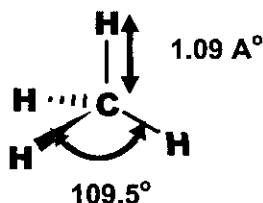
2.3. คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลเคน (Physical Properties of Alkanes)

คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของสารประกอบอัลเคนนั้น มีปัจจัยมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลได้แก่ แรงวัลเดอร์วาลส์ (van der Waals) ซึ่งจะขึ้นกับพื้นที่ผิวของโมเลกุล หากมีพื้นที่ผิวมาก แรงดึงดูดจะมากไปด้วย พบว่าจุดเดือดจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างไอโซเมอร์ของสารประกอบอัลเคนที่เป็นโซ่ตรงกับไอโซเมอร์ที่มีกิ่งก้านสาขา พบว่าสารประกอบที่เป็นโซ่ตรงจะมีจุดเดือดสูงกว่า เนื่องจากพื้นที่ผิวของสารประกอบมากกว่านั่นเอง เช่น

b.p. = 36°C b.p. = 28°C b.p. = 10°C

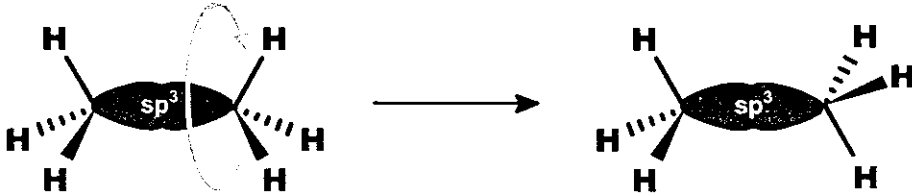
2.4. โครงสร้างของสารประกอบอัลเคน

คาร์บอนในสารประกอบอัลเคนนั้น จะมี sp^3 ไฮบริดไดเซชัน ซึ่งมีมุมระหว่างพันธะของคาร์บอนเท่ากับ 109.5°



2.4.1. คอนฟอร์เมชัน (Conformation)

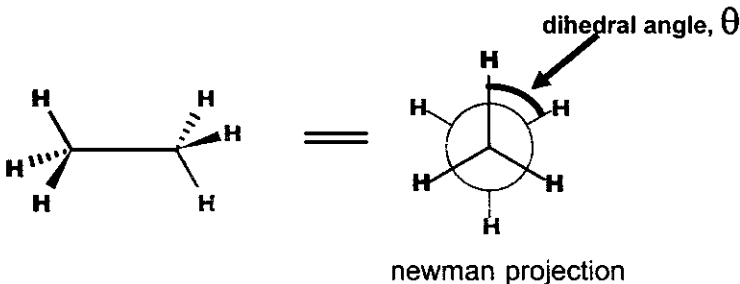
การที่โมเลกุลการจัดเรียงตัวที่ต่างกัน โดยการหมุนของพันธะเดี่ยว จะเรียกว่า คอนฟอร์เมชัน จากภาพจะเห็นว่า เมื่อมีการหมุนพันธะเดี่ยว จะทำให้ตำแหน่งของไฮโดรเจนทางด้านขวามือเปลี่ยนไป



ในการศึกษาเรื่องคอนฟอร์เมชันนี้ จะใช้ภาพแสดงโมเลกุลเพื่อให้เห็นตำแหน่งของอะตอมเมื่อมีการหมุนพันธะเดี่ยว 2 แบบ คือ

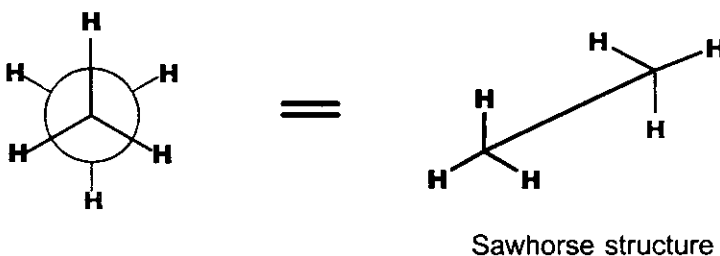
1. Newman Projection

แสดงคาร์บอน 2 ตัวที่กำลังพิจารณาดังภาพ โดยคาร์บอนที่อยู่ด้านหลังจะทำการเขียนเป็นวงกลมแทน และมุมที่อยู่ระหว่างพันธะ C-H หรือหมู่แทนที่อื่น ของคาร์บอนที่อยู่ด้านหน้า กับ C-H หรือหมู่แทนที่อื่น ของคาร์บอนที่อยู่ด้านหลัง เรียกว่า dihedral angle



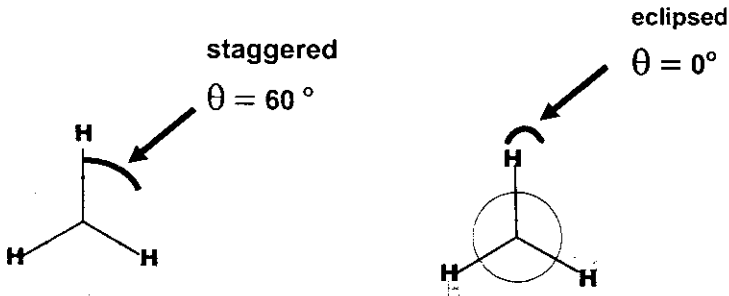
2. โครงสร้างแบบ Sawhorse

ภาพต่อไปนี้จะแสดงการเขียน โครงสร้างแบบ Sawhorse ซึ่งอยู่ทางด้านขวามือ จาก Newman Projection

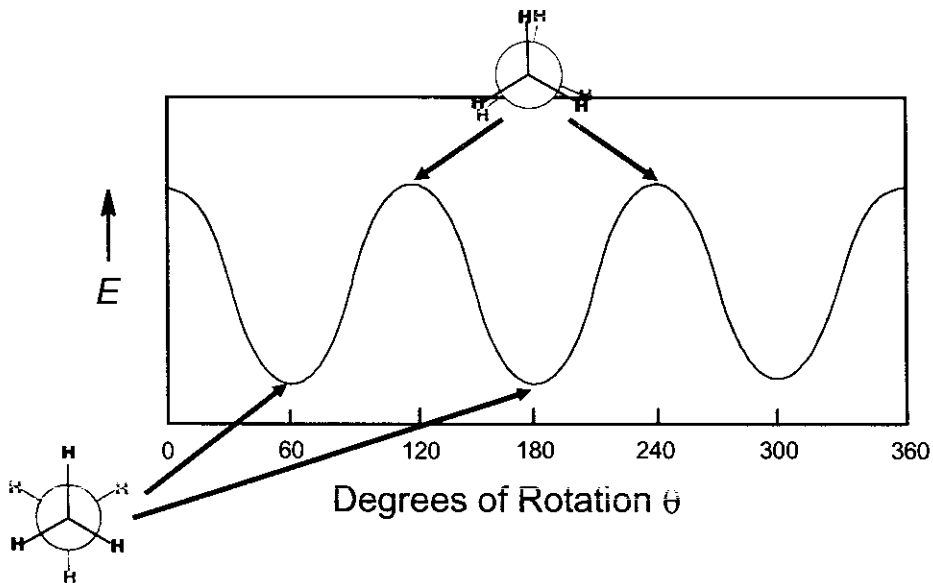


2.4.2. คอนฟอร์เมชัน (Conformation) ชนิด Eclipse และ Stagger

สารประกอบอัลเคนจะมีคอนฟอร์เมชันที่สำคัญ 2 ชนิด ได้แก่ คอนฟอร์เมชัน eclipse เมื่อ dihedral angle เป็น 0° และคอนฟอร์เมชัน stagger เมื่อ dihedral angle เป็น 60°



คอนฟอร์เมชัน eclipse จะมีพลังงานสูงกว่า stagger เนื่องจากจะมีแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนในพันธะที่เกิดการซ้อนทับกัน โดยจะมีแผนภูมิที่แสดงพลังงานเมื่อ dihedral angle มีค่าต่าง ๆ กัน



แบบฝึกหัดที่ 2.3

จงเขียนคอนฟอร์เมชันโดยใช้ Newman Projection ของสารประกอบ butane โดยที่พิจารณา คาร์บอนในตำแหน่งที่ 2 และ 3

2.5. สารประกอบไซโคลอัลเคน (Cycloalkanes)

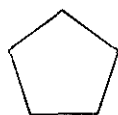
สารประกอบไซโคลอัลเคนคือ ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นวงมีสูตรโมเลกุลเป็น C_nH_{2n} โดยทั่วไปจะจัดเป็นสารประกอบอัลเคนชนิดหนึ่ง เช่น



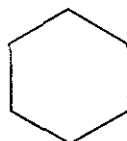
cyclopropane



cyclobutane



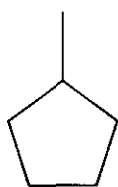
cyclopentane



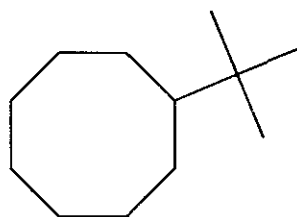
cyclohexane

2.5.1. การเรียกชื่อสารประกอบไซโคลอัลเคน (Nomenclature of Cycloalkanes)

การเรียกชื่อสารประกอบหมู่แทนที่ตามด้วยชื่อของ cycloalkane นั้นๆ เช่น



methylcyclopentane

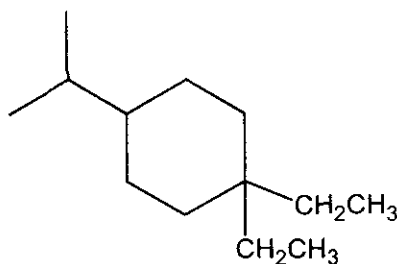


t-butylcyclooctane

หากมีหมู่แทนที่มากกว่า 1 หมู่ ให้นับตำแหน่งคาร์บอนที่ใกล้หมู่แทนที่มากที่สุดเป็นตำแหน่งที่ 1 เช่น

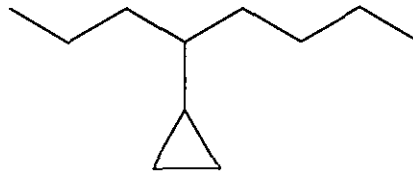


1,1,3-trimethylcyclopentane



1,1-diethyl-4-isopropylcyclohexane

ส่วนที่เป็น cyclic อาจเป็นหมู่แทนที่ ในกรณีส่วนที่ไม่ใช่วงมีจำนวนคาร์บอนมากกว่า เช่น

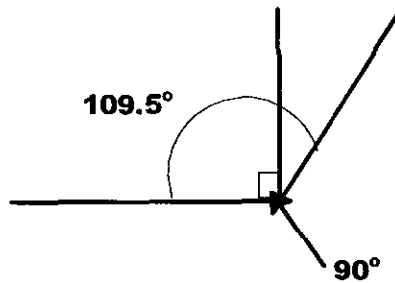


4-cyclopropyloctane

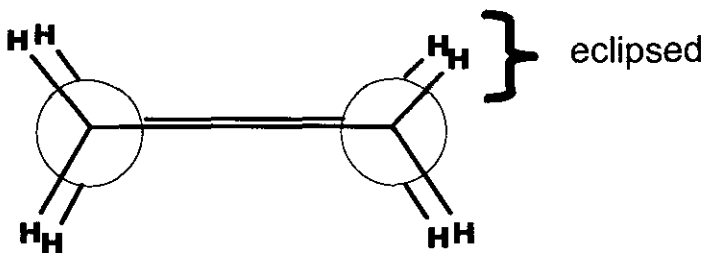
2.5.2. ความเครียดของสารประกอบไซโคลอัลเคน (Strain of Cycloalkanes)

ความเครียด หรือ strain ภายในสารประกอบไซโคลอัลเคนอาจแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. Angle Strain คือ strain ที่เกิดจากมุมที่เบี่ยงเบนไปจาก 109.5° ซึ่งเป็นมุมของคาร์บอนที่มีไฮบริดไดเซชันแบบ sp^3 ของสารประกอบไซโคลอัลเคน เช่นกรณี cyclobutane ซึ่งมีมุมระหว่างพันธะเป็น 90° มุมที่ลดลงไปจาก 109.5° นี้ทำให้เกิด strain ขึ้นในโมเลกุล



2. Torsional strain คือ strain ที่เกิดจากการซ้อนทับกันของพันธะในแบบคอนฟอร์เมชัน eclipse ในสารประกอบไซโคลอัลเคน



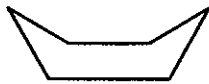
ตารางแสดงค่า Strain ภายในวงของสารประกอบไซโคลอัลเคนบางชนิด

Cycloalkane (CH ₂) _n	n	Heat of Combustion (kJ mol ⁻¹)	Heat of Combustion per CH ₂ Group (kJ mol ⁻¹)	Ring Strain (kJ mol ⁻¹)
Cyclopropane	3	2091	697.0	115
Cyclobutane	4	2744	686.0	109
Cyclopentane	5	3320	664.0	27
Cyclohexane	6	3952	658.7	0
Cycloheptane	7	4637	662.4	27
Cyclooctane	8	5310	663.8	42
Cyclononane	9	5981	664.6	54
Cyclodecane	10	6636	663.6	50
Cyclopentadecane	15	9885	659.0	6
Unbranched alkane	—	—	658.6	—

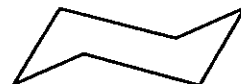
อ้างอิง: Solomon 8th Ed. John Wiley & Sons, 2003.

2.5.3. คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซน (Conformation of Cyclohexane)

คอนฟอร์เมชันของไซโคลเฮกเซนอาจแบ่งได้ 2 ชนิดคือ แบบ boat และแบบ chair ซึ่งเสถียรมากกว่า

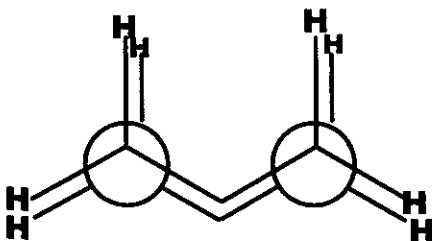


boat conformation

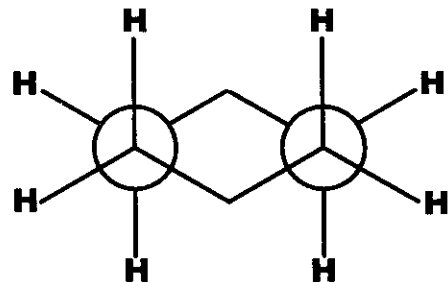


chair conformation

สำหรับคอนฟอร์เมชันแบบ boat จะมีการซ้อนทับกันของพันธะในลักษณะที่เป็น eclipse ซึ่งแสดงในภาพ Newman projection ดังนั้นความเสถียรจึงมีน้อยกว่า ในกรณีที่เป็นคอนฟอร์เมชันแบบ chair ที่แต่ละตำแหน่งของคาร์บอนจะมีคอนฟอร์เมชันในลักษณะที่เป็นแบบ stagger ซึ่งไม่มีการซ้อนทับกันเลย

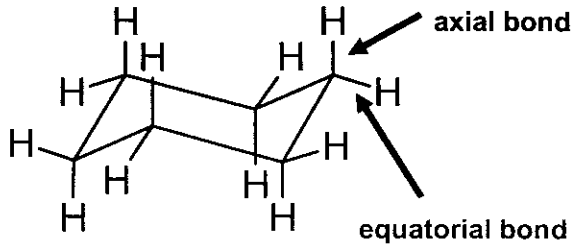


boat conformation

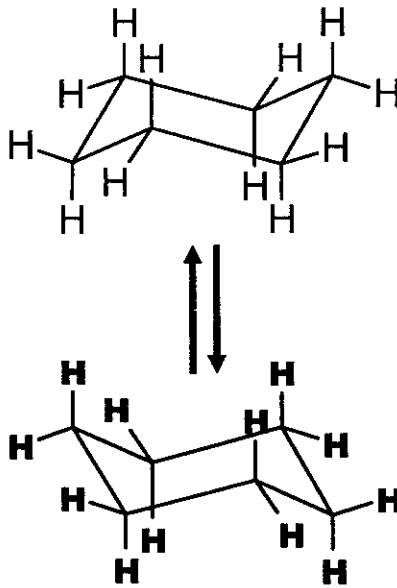


chair conformation

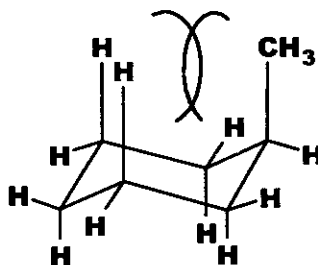
ตำแหน่งของพันธะในโครงสร้างของไซโคลเฮกเซน อาจแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ axial ซึ่งเป็นพันธะในแนวตั้ง และ equatorial ซึ่งเป็นพันธะที่อยู่ในแนวนอน



โครงสร้างแบบ chair คอนฟอร์เมชันสามารถเขียนได้ 2 แบบ ซึ่งทั้งสองโครงสร้างจะมีตำแหน่งของพันธะที่สลับกันระหว่าง axial และ equatorial

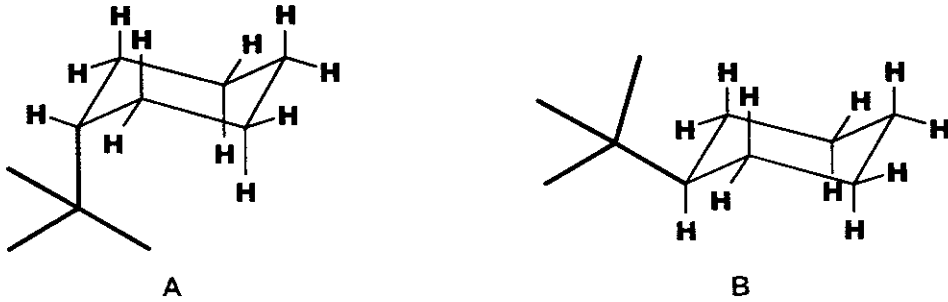


หากมีหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ในโครงสร้าง หมู่แทนที่เหล่านั้นจะอยู่ในตำแหน่ง equatorial มากกว่า axial ทั้งนี้เพื่อลดแรงผลักระหว่าง 1,3-diaxial interaction ซึ่งทำให้โมเลกุลไม่เสถียร



แบบฝึกหัดที่ 2.4

สารประกอบใดเสถียรกว่ากัน



2.6. ปฏิกิริยาในสารประกอบอินทรีย์ (Reaction in Organic Chemistry)

ปฏิกิริยาเคมี คือการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับ การสร้างพันธะหรือการแตกออกของพันธะ หรือ เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากที่หนึ่งไป อีกที่หนึ่งนั่นเอง ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยา คือการแสดงขั้นตอนในการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้ง ต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ หรือแสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron movement) นั่นเอง

2.6.1. องค์ประกอบของปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบอินทรีย์จะประกอบไปด้วย

1. สารตั้งต้น (Substrate) คือ สารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันเมื่อ เกิดปฏิกิริยาเคมี

2. รีเอเจนต์ (Reagent) คือ สารที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น แบ่งออกได้เป็น
 - A. นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophiles; Nu:⁻) คือ พวกที่รักนิวเคลียส เป็นตัวให้อิเล็กตรอน หรือ Lewis base มักจะมีประจุลบ หรือมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น HO⁻, CN⁻, NH₃, H₂O

 - B. อิเล็กโตรไฟล์ (Electrophiles; E⁺) คือ พวกที่รักอิเล็กตรอน เป็นตัวรับอิเล็กตรอน หรือ Lewis acid มักจะมีประจุบวก เช่น H⁺, BF₃, AlCl₃

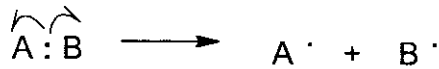
 - C. แรดิคัล (Radicals) คือ อะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว มีความว่องไว ในปฏิกิริยามาก แรดิคัลยังเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ที่เกิดในบางปฏิกิริยาด้วย

3. ผลิตภัณฑ์ (Product) คือ สิ่งที่ได้จากปฏิกิริยาซึ่งอาจจะเป็นสารประกอบเพียงชนิด เดียวหรือ อาจจะเป็นสารผสมก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยานั้นๆ

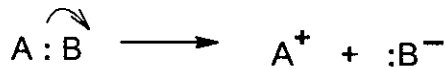
บางปฏิกิริยาอาจจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น
 ค่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อาจเป็นพวกกรดแก่ หรืออาจเป็นโลหะ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมี
 ผลในการกำหนดทั้งชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นด้วย

2.6.2. การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Electron Movement)

การแตกออก (bond cleavage) หรือการสร้างพันธะ (bond formation) สามารถแบ่ง
 ตามการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ออกได้เป็น 2 ประเภท คือ
 แบบโฮโมไลติก (Homolytic)



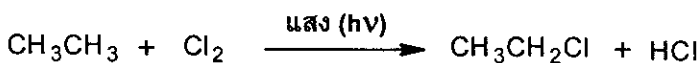
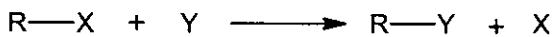
แบบเฮเทอโรไลติก (Heterolytic)



2.6.3. ประเภทของปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์

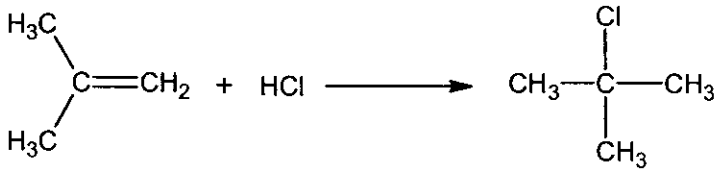
ปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์อาจแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ คือ

1. ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution Reaction) คือ ปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่อะตอมใน
 โมเลกุลถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมใหม่

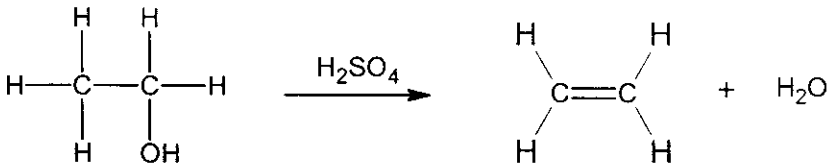
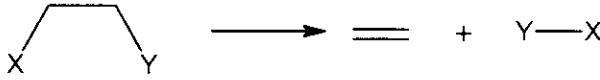


2. ปฏิกิริยาการเติม (Addition Reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการเติมอะตอมหรือหมู่ของ
 อะตอมลงไปที่พันธะคู่หรือพันธะสาม ได้แก่ ปฏิกิริยาของสารประกอบไม่อิ่มตัว เช่น
 สารประกอบอัลคีน อัลไคน์ และสารประกอบคาร์บอนิล เป็นต้น





3. ปฏิกิริยาการขจัด (Elimination Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมหลุดออกจากโมเลกุลแล้วเกิดเป็นพันธะคู่หรือพันธะสาม

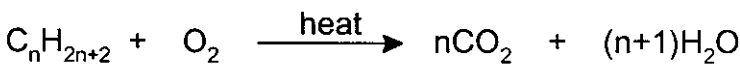


2.7. ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลเคน (Reaction of Alkanes)

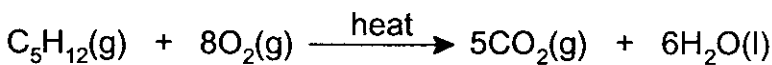
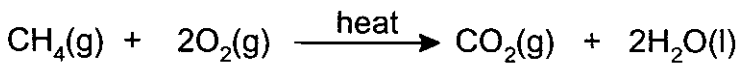
เนื่องจากสารประกอบอัลเคนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว ดังนั้นจึงมักไม่เกิดปฏิกิริยาหรือมีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลเคนได้แก่

2.7.1. ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของสารประกอบอัลเคน จะได้คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ

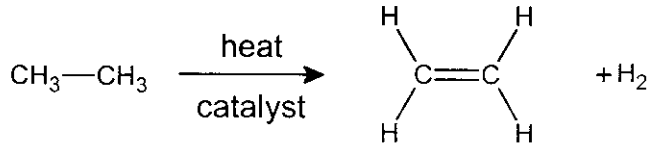


ตัวอย่าง



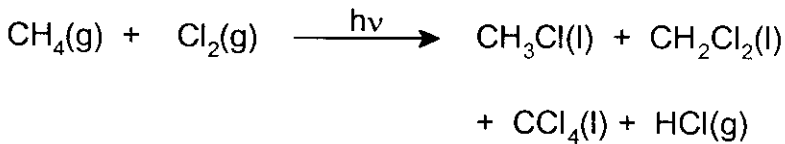
2.7.2. ปฏิกิริยาการแตกของไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

ปฏิกิริยาการแตกของไฮโดรเจน (H_2) แล้วได้สารประกอบอัลคีนเป็นผลิตภัณฑ์ตั้ง
สมการ จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือโลหะ Pt หรือ สารประกอบ Cr_2O_3



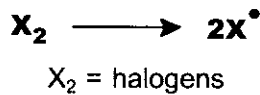
2.7.3. การแทนที่ด้วยเฮโลเจน (Halogenation)

ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ หากมี แสง หรือ ความร้อน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วน
สารประกอบเฮโลเจนที่นิยมใช้ได้แก่ Cl_2 , Br_2 หรือ I_2 ดังตัวอย่าง

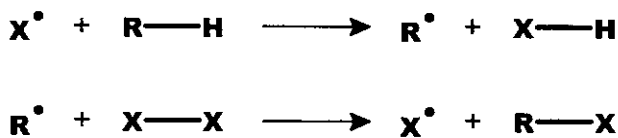


กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นแบบปฏิกิริยาลูกโซ่ ที่มีสารมัธยันต์ประเภทแรดิคัล ซึ่งจะประกอบ
ไปด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่

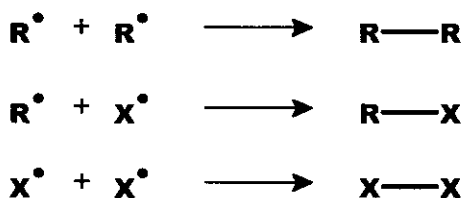
ขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยาลูกโซ่ (Initiation step)



ขั้นแพร่ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Propagation step)



และขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาลูกโซ่ (Termination step)



แบบฝึกหัดที่ 2.5

เมื่อนำสารประกอบ A ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น C_6H_{12} มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย Br_2 ใน CCl_4 ปรากฏว่า เกิดการฟอกสีสารละลายโบรมีนจากสีน้ำตาลแดงเป็นไม่มีสี เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีแสงเท่านั้น จงทำนายโครงสร้างของสารประกอบ A และอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

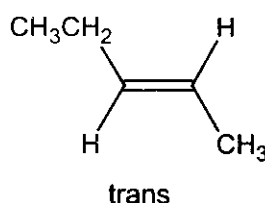
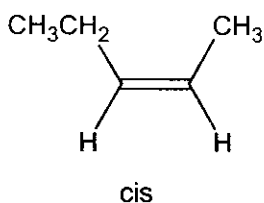
บทที่ 3

อัลคีน (Alkenes) และ อัลไคน์ (Alkynes)

อัลคีน (alkenes) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ มีสูตรโมเลกุล C_nH_{2n} และสำหรับไซโคลอัลคีน (cycloalkenes) มีสูตรโมเลกุล C_nH_{2n-2} คาร์บอนของอัลคีน มี sp^2 ไฮบริดไดเซชัน ส่วนอัลไคน์ (alkynes) คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม มีสูตรโมเลกุลคือ C_nH_{2n-2} และ คาร์บอนมี sp ไฮบริดไดเซชัน ในบทนี้จะกล่าวถึงสารประกอบข้างต้น รวมถึงสารประกอบพอลิเมอร์

3.1. สารประกอบอัลคีน (Alkenes) และไซโคลอัลคีน (Cycloalkenes)

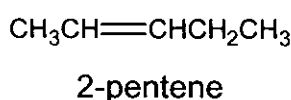
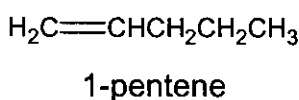
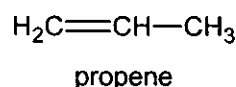
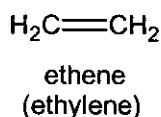
สารประกอบอัลคีนและไซโคลอัลคีนนั้น จะประกอบไปด้วยพันธะคู่ สารประกอบอัลคีนที่มีสูตรโมเลกุลเดียวกัน แต่มีการจัดเรียงตัวในโครงสร้างแตกต่างกัน เรียกว่า Geometrical Isomer ซึ่งแบ่งออกเป็น cis และ trans ไอโซเมอร์ สำหรับ cis ไอโซเมอร์ จะมีหมู่ที่เหมือนกันอยู่ด้านเดียวกัน ส่วน trans ไอโซเมอร์จะมีหมู่ที่เหมือนกันอยู่ด้านตรงกันข้าม

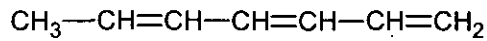


3.1.1. การเรียกชื่อสารประกอบอัลคีนและไซโคลอัลคีน (Nomenclature of Alkenes and Cycloalkenes)

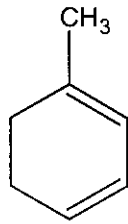
หลักเกณฑ์ในการเรียกชื่อสารประกอบตามกฎของ IUPAC จะเรียกชื่อคล้ายกับของวิธีการเรียกชื่ออัลเคน แต่ชื่อจะลงท้ายด้วย -ene โดยตำแหน่งของพันธะคู่จะเป็นตัวเลขน้อยที่สุด และหากมีพันธะคู่มากกว่า 1 ตำแหน่งเติม di-, tri- tetra- etc. นำหน้า -ene เช่น -diene ทั้งนี้หากทราบว่าโมเลกุลมี cis หรือ trans configuration ต้องระบุในชื่อด้วย ส่วน cycloalkenes คาร์บอนที่มีพันธะคู่จะเป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ

ตัวอย่าง

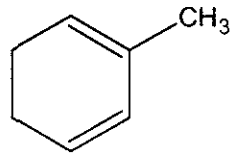




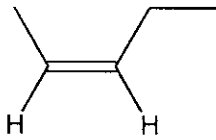
1,3,5-heptatriene



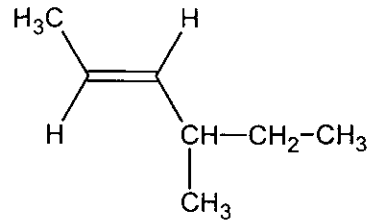
1-methyl-1,3-cyclohexadiene



2-methyl-1,3-cyclohexadiene



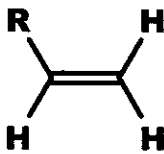
cis-2-pentene



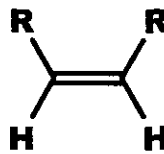
4-methyl-trans-2-hexene

3.1.2. ระดับชั้นในการแทนที่ของอัลคีน (Degree of Substitution on Alkenes)

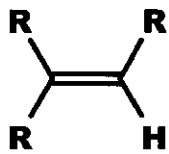
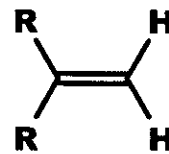
แบ่งออกได้ตามจำนวนของหมู่แทนที่ ดังนี้



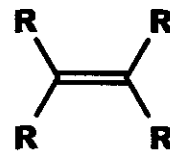
monosubstituted



disubstituted



trisubstituted

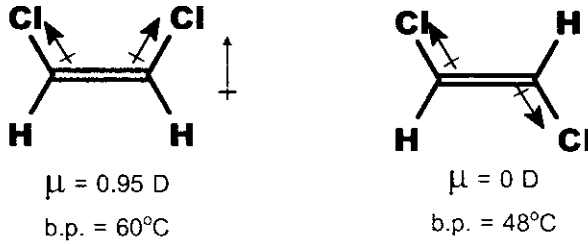


tetrasubstituted

3.1.2. คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีน (Physical Properties of Alkenes)

คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีนมีลักษณะสำคัญคือ สารประกอบอัลคีนจะไม่ละลายน้ำ เนื่องจากเป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้ว และมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ นอกจากนั้นจุดเดือดเพิ่มขึ้นตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปหากมีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน อัลคีนที่มีระดับใน

การแทนที่มากกว่าจะมีจุดเดือดสูงกว่า และหากจำนวนคาร์บอนเท่ากันจุดเดือดจะลดลง ตามกิ่งก้านสาขาของโมเลกุล และโดยทั่วไป cis จะมีจุดเดือดสูงกว่า trans ไอโซเมอร์ เนื่องจาก cis isomer มี dipole-dipole interaction



แบบฝึกหัดที่ 3.1

จงเรียงลำดับจุดเดือดของสารประกอบต่อไปนี้จากน้อยไปมาก

ethylene

propene

1-butene

cis-2-butene

trans-2-butene

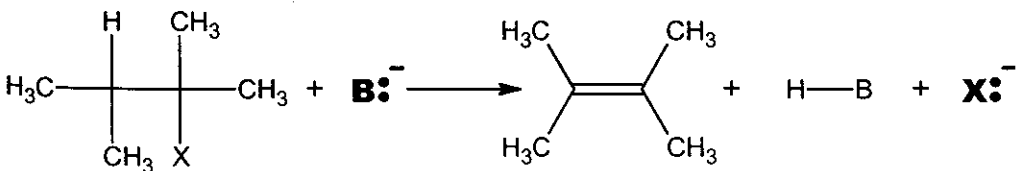
3.1.3. การเตรียมสารประกอบอัลคีน (Preparation of Alkenes)

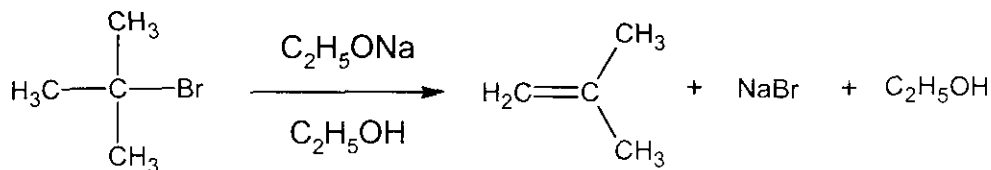
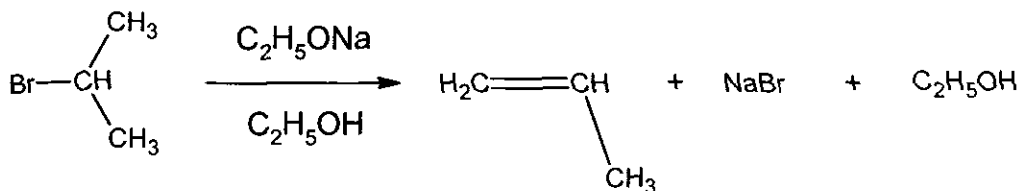
สารประกอบอัลคีนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการขจัด (Elimination reaction) ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์และแอลกอฮอล์ ดังนี้

1. ปฏิกิริยาการขจัดการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Dehydrohalogenation of Alkyl Halides)

สารตั้งต้นอัลคิลเฮไลด์ (R-X) จะทำปฏิกิริยากับเบส ได้แก่ CH_3ONa (sodium methoxide) หรือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (sodium ethoxide) หรือ $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$ (sodium t-butoxide) โดยจะใช้ CH_3OH (methyl alcohol) หรือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ethyl alcohol) หรือ $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (t-butylalcohol) เป็นตัวทำละลาย

ตัวอย่าง

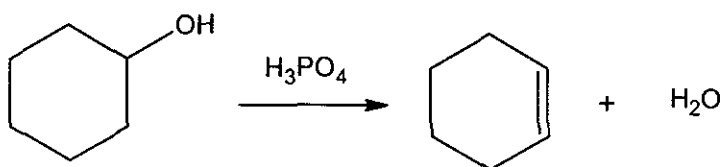
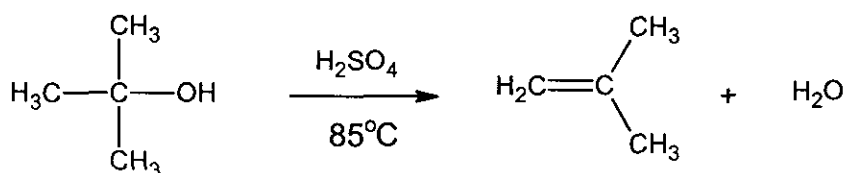
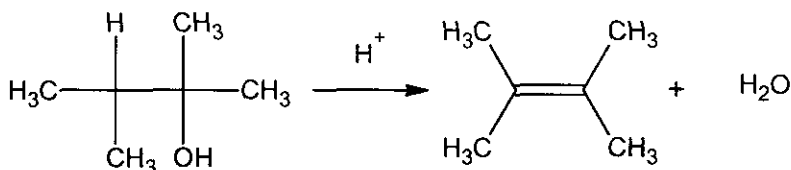




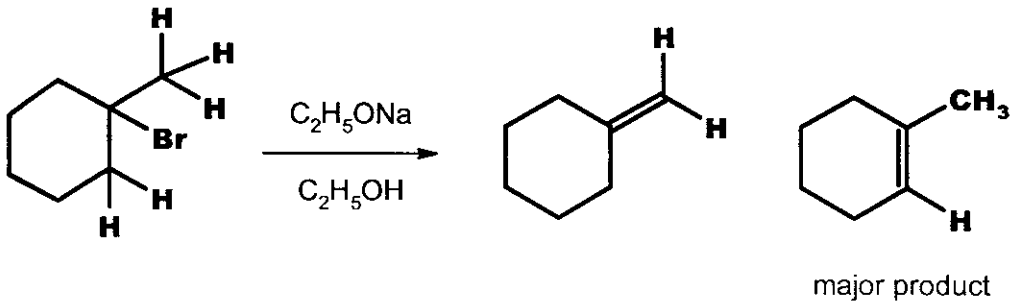
2. ปฏิกิริยาการจัดน้ำของสารประกอบแอลกอฮอล์ (Dehydration of Alcohols)

ปฏิกิริยาการจัดน้ำนี้ หากเป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ ชนิดตติยภูมิ (tertiary alcohol) จะเกิดได้เร็วกว่า แอลกอฮอล์ ชนิดทุติยภูมิ (secondary) และ ชนิดปฐมภูมิ (primary alcohol) ตามลำดับ โดยรีเอเจนต์ที่ใช้คือ H_2SO_4 หรือ H_3PO_4

ตัวอย่าง

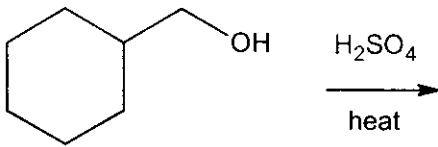


ปฏิกิริยาการจัดน้ำทั้งสองข้างต้น จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เป็นไปตามกฎของ Saytseff ซึ่งได้กล่าวไว้ว่า ในปฏิกิริยาการจัดน้ำนั้น อัลคีนที่เกิดขึ้นจะเป็นอัลคีนที่มีจำนวนของหมู่แทนที่เกาะอยู่มากกว่า หรือเป็นอัลคีนที่มีระดับขั้นของการแทนที่มากกว่านั่นเอง เช่น



แบบฝึกหัดที่ 3.2

จงเขียนผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



3.1.4. ปฏิกิริยาของอัลคีน (Reaction of Alkenes)

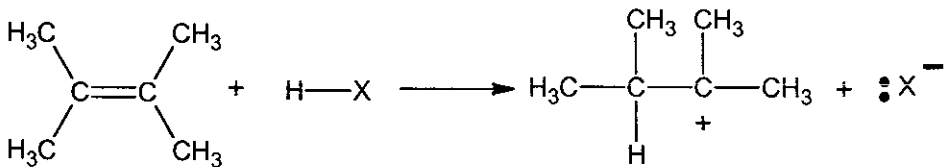
ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ของสารประกอบอัลคีน จะเป็นปฏิกิริยาการเติมด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophilic Addition of Electrophiles) ส่วนปฏิกิริยาที่สำคัญอื่น ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยาของอัลคีนมีดังนี้

1. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ (Hydrohalogenation)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ ไฮโดรเจนเฮไลด์ (H-X เมื่อ X = Cl, Br, I) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (R-X)

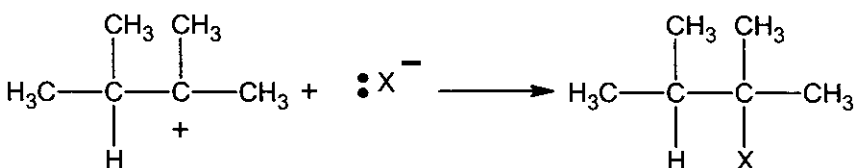
กลไกการเกิดปฏิกิริยา

ขั้นที่ 1

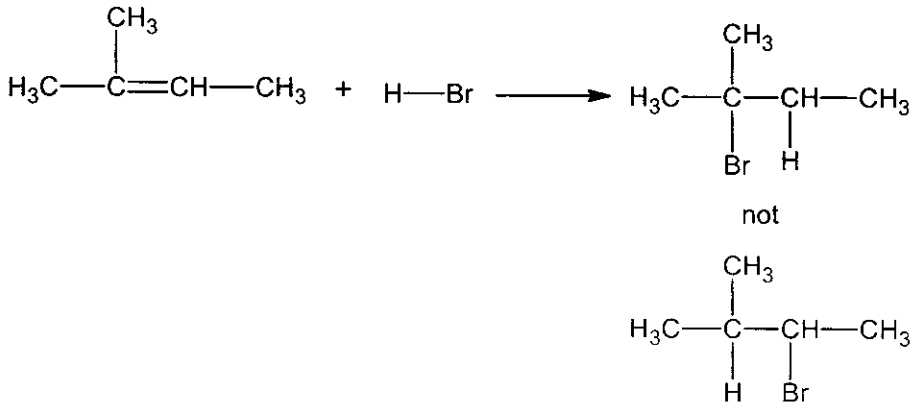


carbocation

ขั้นที่ 2

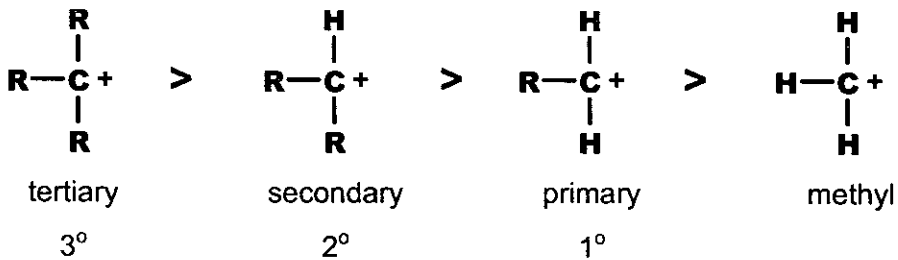


ตัวอย่าง



กฎของ Markovnikov

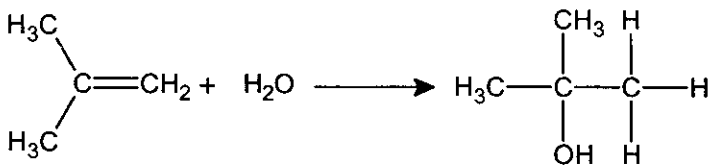
กฎของ Markovnikov นี้จะเป็นกฎที่สำคัญ ในการกำหนดผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเติมของอัลคีน โดยกฎนี้ได้กล่าวไว้ว่า H จะเติมในตำแหน่ง C ที่มี H เกาะอยู่มากกว่า และ X จะเติมตำแหน่งที่มี H เกาะอยู่น้อยกว่า นั่นคือปฏิกิริยาจะเกิดในทิศทางที่ให้คาร์โบแคทไอออนที่เกิดขึ้นเสถียรกว่า ซึ่งความเสถียรของคาร์โบแคทไอออน (carbocation) เรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้



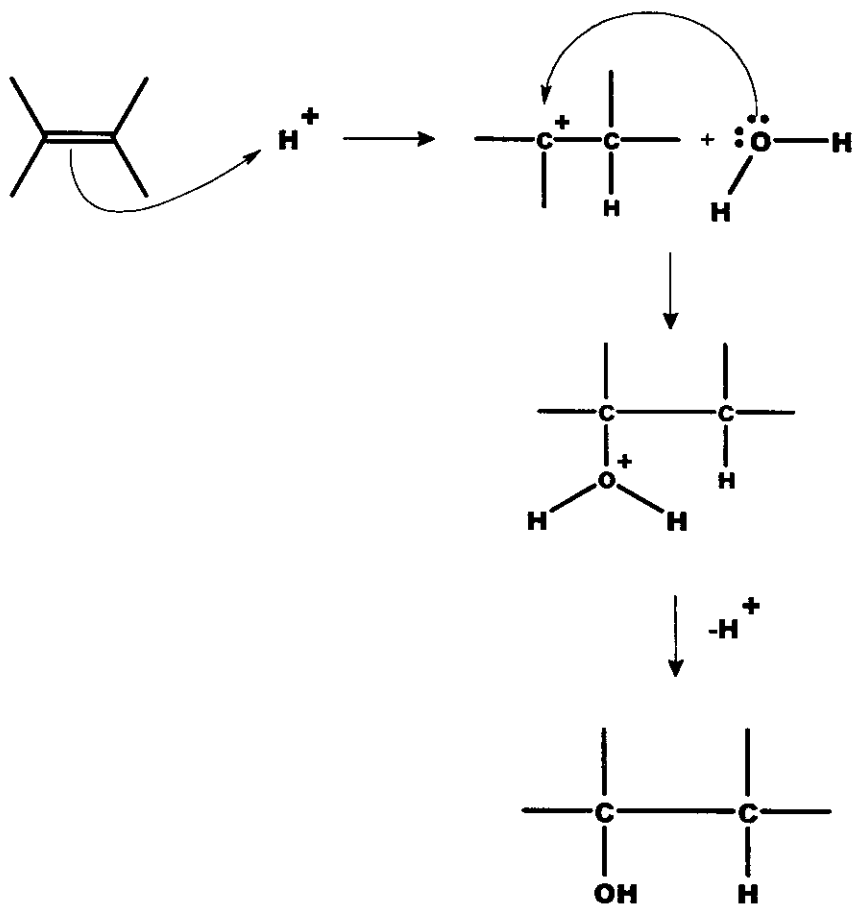
2. ปฏิกิริยาการเติมน้ำ (Hydration)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ H_2O โดยมีกรด (H^+) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (R-X) ปฏิกิริยาจะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov

ตัวอย่าง



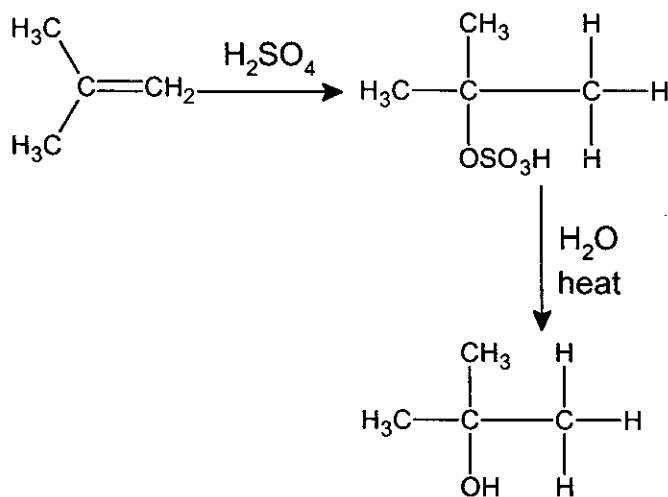
กลไกการเกิดปฏิกิริยา



3. ปฏิกิริยาการเติมกรดซัลฟิวริก (Addition of Sulfuric Acid)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และจะได้ผลิตภัณฑ์ขั้นแรกคือ alkyl hydrogen sulfate ($\text{R-OSO}_3\text{H}$) ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อกับน้ำ จะได้สารประกอบแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยานี้จะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov

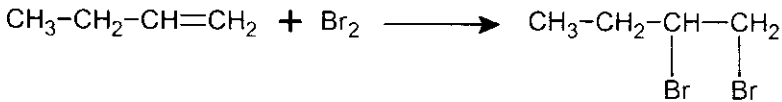
ตัวอย่าง



4. ปฏิกิริยาการเติมเฮโลเจน (Halogenation)

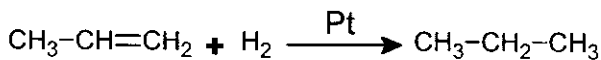
รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ เฮโลเจน ได้แก่ Cl_2 (Chlorination) หรือ Br_2 (Bromination) และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคิลไดเฮไลด์ (alkyl dihalides) ปฏิกิริยานี้จะเกิดผ่านสารมัธยันต์ (intermediates) ที่เรียกว่า halonium ions

ตัวอย่าง



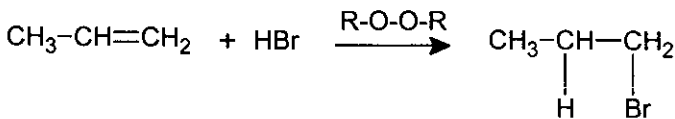
5. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ H_2 โดยมีโลหะ Pt, Pd หรือ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจะได้สารประกอบอัลเคนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังตัวอย่าง



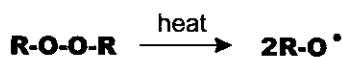
จากปฏิกิริยาการเติมข้างต้น จะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov อย่างไรก็ตามจะมีปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่เป็นไปตามกฎของ Markovnikov ได้แก่ ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ ที่มีสารประกอบจำพวกเพอร์ออกไซด์ (peroxide) ปนอยู่ด้วย จะเกิดผ่านกลไกแบบฟรี-แรดดิคัล (Free Radicals) ดังจะได้กล่าวต่อไป ส่วนอีกปฏิกิริยาหนึ่งคือ Hydroboration นั้นจะไม่ขอกกล่าวถึงในที่นี้

ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ ที่มีสารประกอบจำพวกเพอร์ออกไซด์ปนอยู่ด้วย เช่น

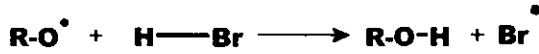


Anti-Markovnikov

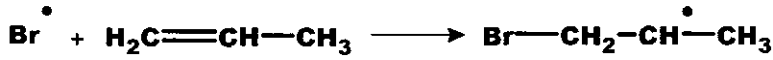
มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้
ขั้นที่ 1



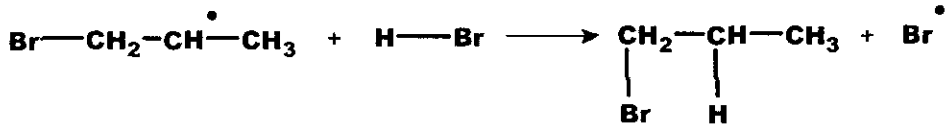
ขั้นที่ 2



ขั้นที่ 3



ขั้นที่ 4

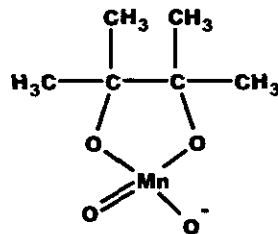
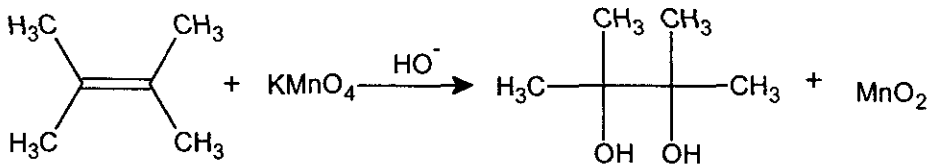


6. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน (Oxidation of Alkenes)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นอีกปฏิกิริยาที่สำคัญของอัลคีน โดยมีตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ได้แก่ KMnO_4 , OsO_4 และ O_3 (Ozone)

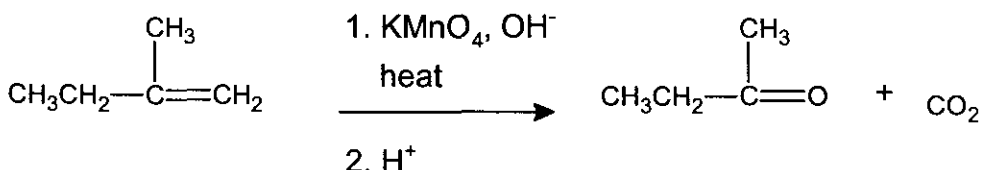
A. ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย KMnO_4

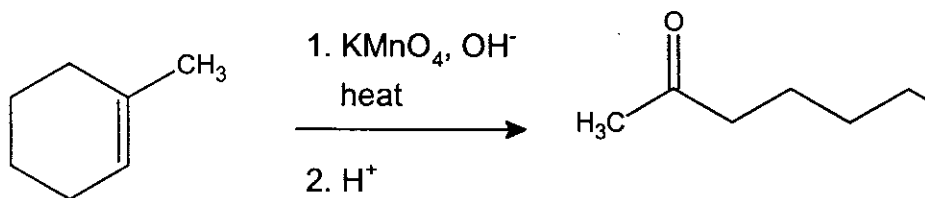
รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ KMnO_4 ในสารละลายเบส ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ cis-1,2-diol (glycol) และหากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง จะได้สารประกอบคีโตน (ketones) หรือ กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids) หรือ CO_2



Intermediate

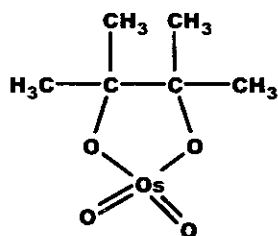
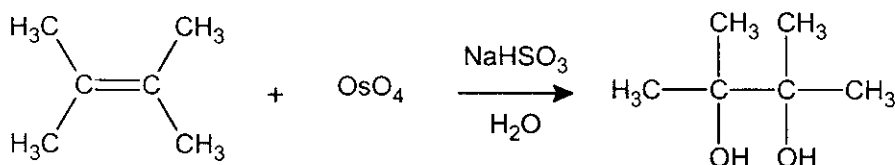
ตัวอย่าง





B. ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย OsO₄ (Osmium tetroxide)

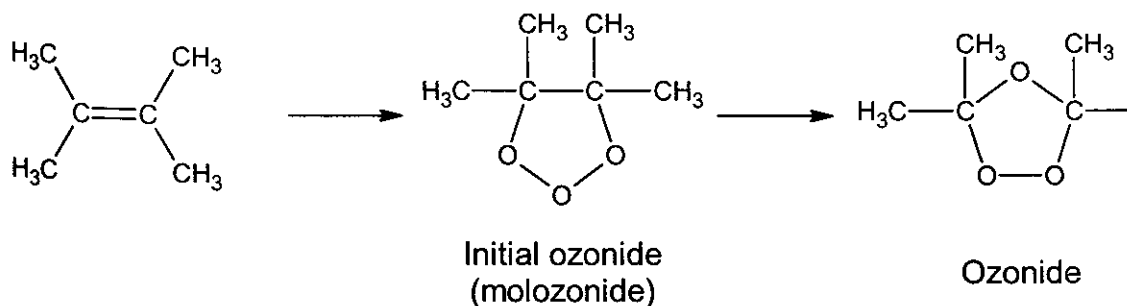
รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ OsO₄ และ NaHSO₃ หรือ Na₂SO₃ หรือ KFe(CN)₅ หรือ H₂O₂ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ สารประกอบ diol



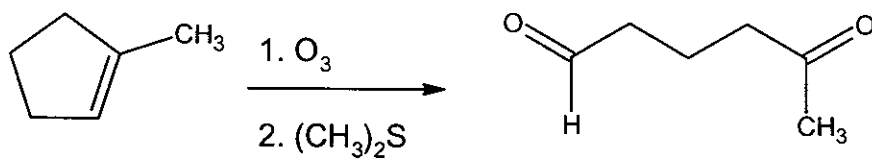
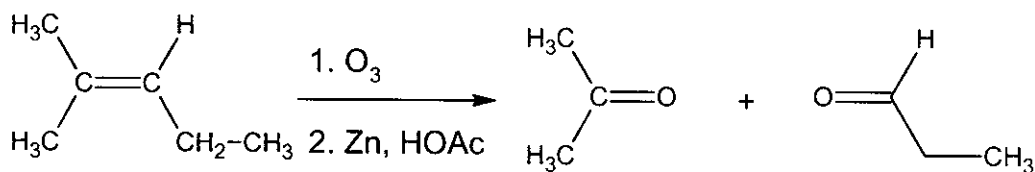
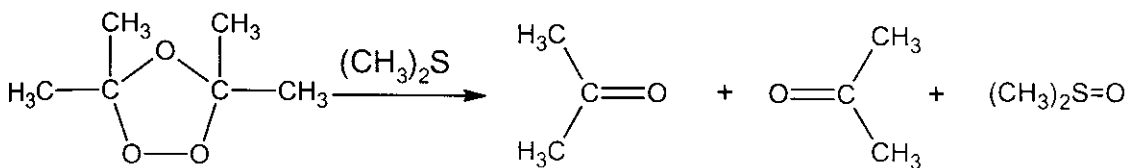
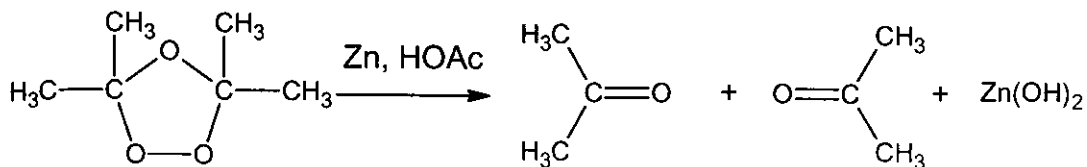
Intermediate (Osmate)

C. ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (Ozonolysis)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ O₃ ตามด้วย Zn และ H₂O หรือ HOAc (acetic acid) และ อาจใช้ O₃ ตามด้วย (CH₃)₂S ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ สารประกอบคีโตน หรือ อัลดีไฮด์ กลไกในการเกิดปฏิกิริยา



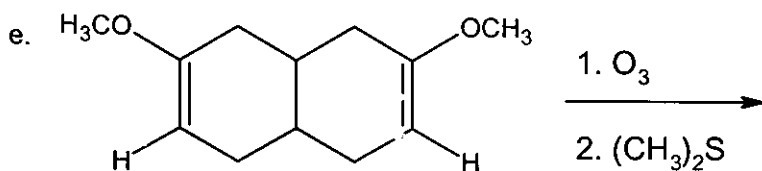
ตัวอย่าง



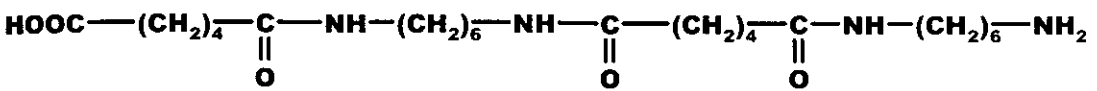
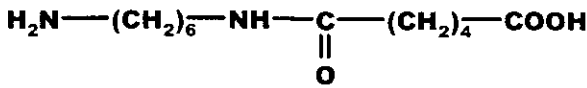
แบบฝึกหัดที่ 3.3

จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

- 2-methyl-2-butene + HBr
- 2,3-methyl-2-butene + HBr + ROOR (peroxide)
- 2-methyl-2-butene + H₂O
- 2-methyl-2-butene + Cl₂



ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Nylon

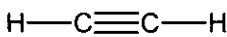


3.3. สารประกอบอัลไคน์ (Alkynes)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะสาม มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ และ คาร์บอนมี sp ไฮบริดไดเซชัน

3.3.1. การเรียกชื่อสารประกอบอัลไคน์ (Nomenclature of Alkynes)

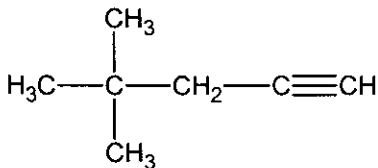
การเรียกชื่อตามกฎของ IUPAC จะใช้หลักในการเรียกชื่อคล้ายกับอัลเคน แต่จะลงท้ายด้วย -yne โดยที่ตำแหน่งของพันธะสามจะต้องเป็นตัวเลขน้อยที่สุด และเมื่อมีหมู่แทนที่มาเกาะจะต้องบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ด้วย ซึ่งต้องเป็นตัวเลขน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้



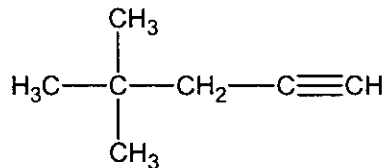
ethyne
(acetylene)



2-butyne



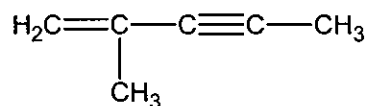
4,4-dimethyl-1-pentyne



4,4-dimethyl-1-pentyne



4-chloro-1-butyne

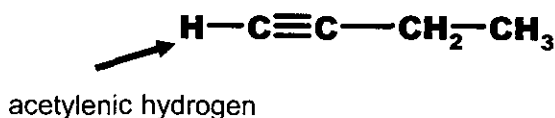


2-methyl-1-penten-3-yne

3.3.2. ประเภทของอัลไคน์

อัลไคน์ สามารถแบ่งออกได้เป็น

1. Terminal alkynes



2. Internal alkynes

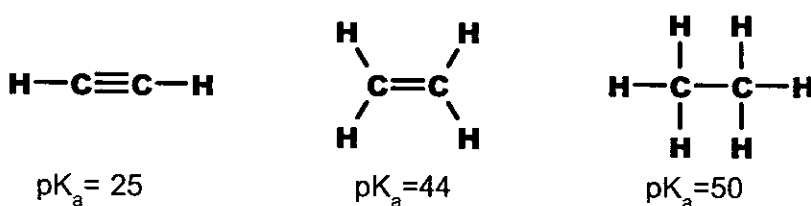


3.3.3. คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลไคน์ (Physical Properties of Alkynes)

คุณสมบัติทางกายภาพของอัลไคน์จะคล้ายคลึงกับอัลคีน กล่าวคือ จุดเดือดของสารประกอบอัลไคน์ จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น และเนื่องจากเป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นจะไม่ละลายน้ำ และมีความหนาแน่นจะน้อยกว่าน้ำ

3.3.4. ความเป็นกรดของสารประกอบอัลไคน์ (Acidity of Alkynes)

คาร์บอนในสารประกอบอัลไคน์ จะมี sp ไฮบริดไดเซชัน ดังนั้นจะมีสัดส่วนของ s ออร์บิทัลอยู่ 50% นั่นคือ อิเล็กตรอนจะอยู่ใกล้นิวเคลียสของอะตอมคาร์บอน มากกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ เช่น



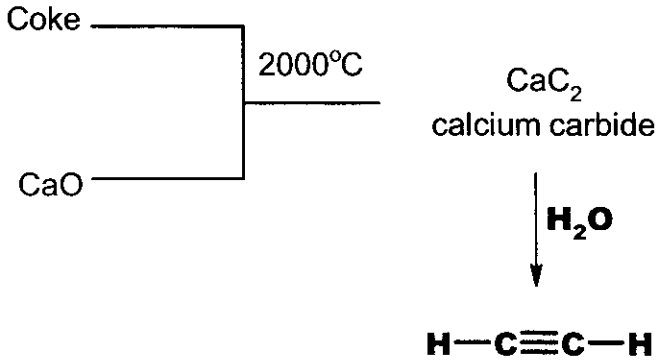
สารประกอบประเภท terminal alkynes นั้น จะมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนๆ ซึ่งทำปฏิกิริยาได้กับเบสแก่

3.4.5. การเตรียมสารประกอบอัลไคน์ (Preparation of Alkynes)

สารประกอบอัลไคน์ สามารถเตรียมได้โดยใช้ปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

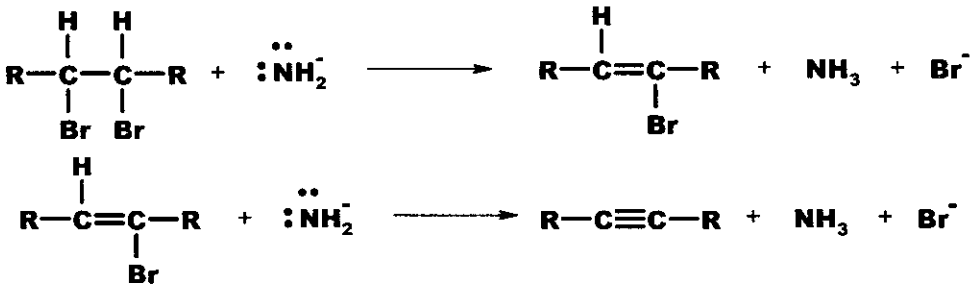
1. การเตรียม Acetylene

Acetylene จะเตรียมโดยการเผาถ่านหินกับสารประกอบ CaO ที่อุณหภูมิ 2000°C ได้สารประกอบ Calcium carbide (CaC_2) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้ acetylene

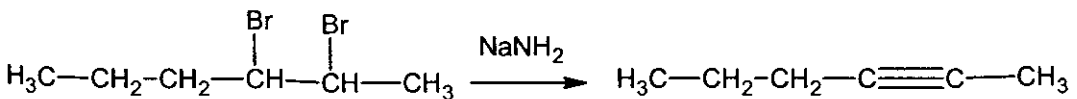
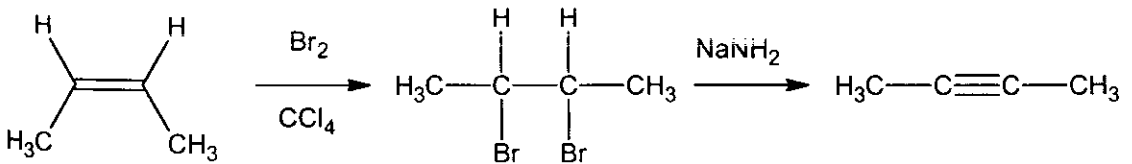


2. ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ จากสารประกอบ Vicinal Dihalides

สารประกอบ vicinal dihalides เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสที่แรงมาก เช่น sodium amide หรือ sodamide (NaNH_2) จะได้สารประกอบอัลไคน์เป็นผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยานี้จะเกิด 2 ขั้น ซึ่งในขั้นแรกจะได้สารประกอบ haloalkenes ที่จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดอีกครั้ง เพื่อให้ได้สารประกอบอัลไคน์

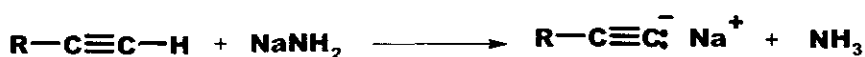


ตัวอย่าง

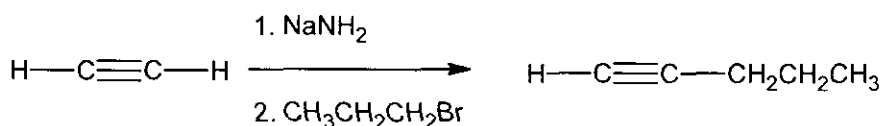


3. ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบอัลไคน์ (Substitution Reaction)

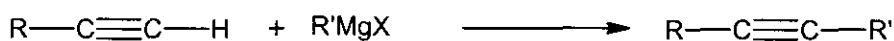
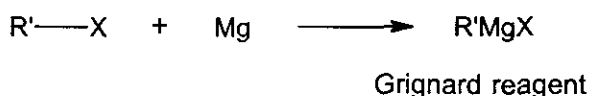
การเปลี่ยนอัลไคน์ชนิดหนึ่งไปเป็นอีกชนิดหนึ่ง สามารถทำได้โดยให้อัลไคน์ชนิดแรกทำปฏิกิริยากับ NaNH_2 เพื่อเตรียม alkyne ion ซึ่งเมื่อเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (R-X) แล้วจะได้สารประกอบอัลไคน์ชนิดใหม่



ตัวอย่าง



นอกจาก NaNH_2 แล้ว กริญญาร์รีเอเจนต์ (Grignard reagent, RMgX) ที่เตรียมได้จาก การทำปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลเฮไลด์ (R-X) และโลหะ Mg ก็สามารถทำปฏิกิริยากับอัลไคน์ ได้ เป็น alkyne ion เช่นกัน



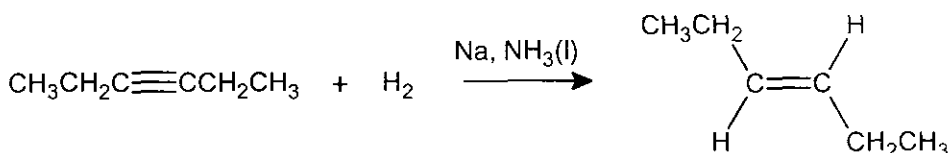
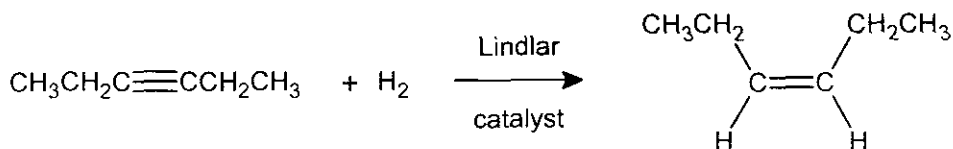
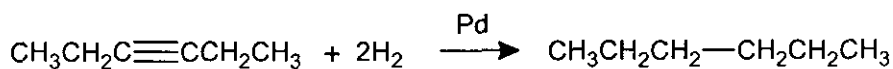
3.3.6. ปฏิกิริยาของอัลไคน์ (Reaction of Alkynes)

ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลไคน์ จะคล้ายกับของอัลคีน คือจะเป็นปฏิกิริยาการเติม ซึ่งได้แก่

1. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation)

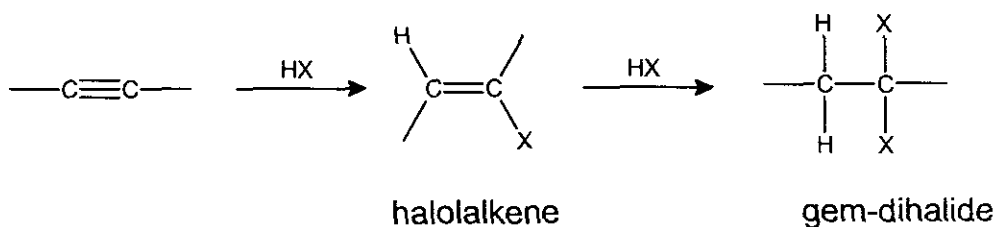
อัลไคน์สามารถทำปฏิกิริยากับ H_2 ได้สารประกอบอัลคีนหรืออัลเคนเป็นผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ หากใช้โลหะ Pt , Pd หรือ Ni จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลเคน แต่ถ้าต้องการให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคีน จะต้องใช้ Lindlar catalyst (Pd/BaSO_4) ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็น cis alkenes และ Na ใน $\text{NH}_3(\text{l})$ ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็น trans-alkene

ตัวอย่าง

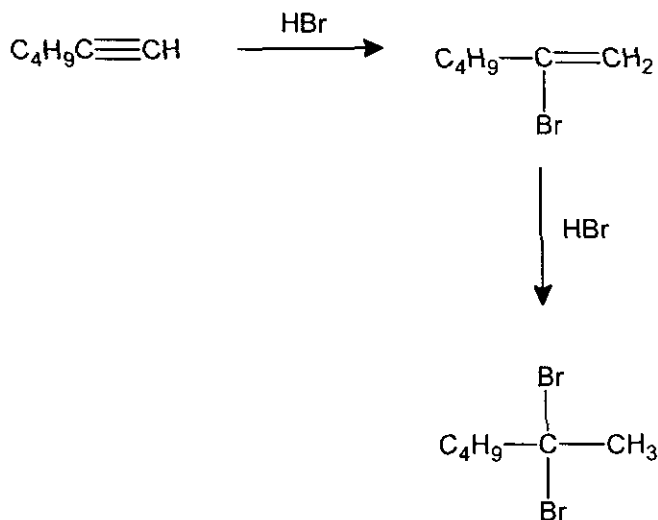


2. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ (Hydrohalogenation)

เมื่อเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) ลงไปที่พันธะสามของอัลไคน์แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นกับจำนวนโมลของ HX ที่ใช้ หากใช้ 1 โมลของ HX จะให้ผลิตภัณฑ์เป็น haloalkenes และหากใช้ 2 โมลของ HX จะได้ geminal (gem-) dihalides เป็นผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาการเติมนี้จะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov

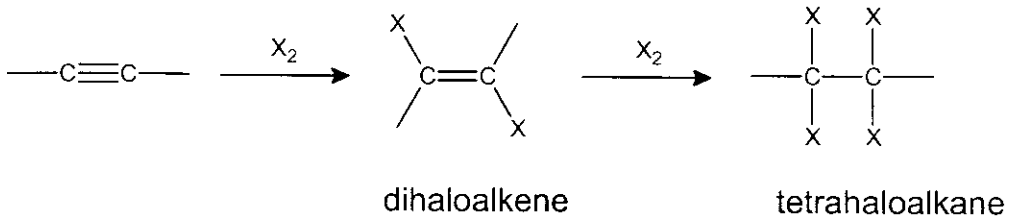


ตัวอย่าง



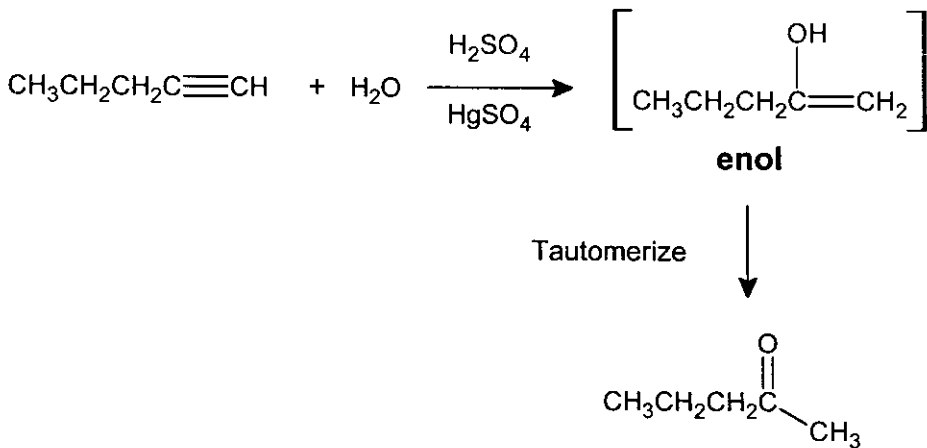
3. ปฏิกิริยาการเติมเฮโลเจน (Halogenation)

การเติมเฮโลเจน (X_2) ลงไปที่พันธะสามของอัลไคนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นกับจำนวนโมลของ X_2 ที่ใช้ หากใช้ 1 โมลของ X_2 จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ dihaloalkenes และหากใช้ 2 โมลของ X_2 จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ tetrahaloalkanes



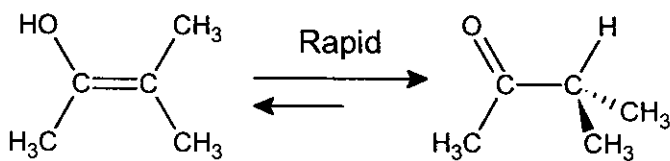
5. ปฏิกิริยาการเติมน้ำ (Hydration)

ปฏิกิริยาการเติมน้ำของสารประกอบอัลไคนั้น จะต้องใช้ $HgSO_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะเป็นสารประกอบคีโตน ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านสารมัธยันต์ (intermediate) ที่เรียกว่า enol (vinyl alcohol) และจะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov

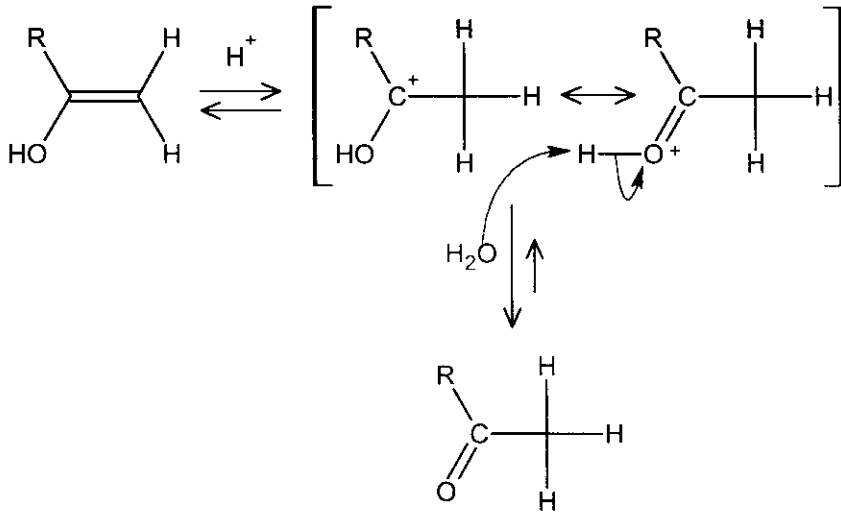


Keto-Enol Tautomerism

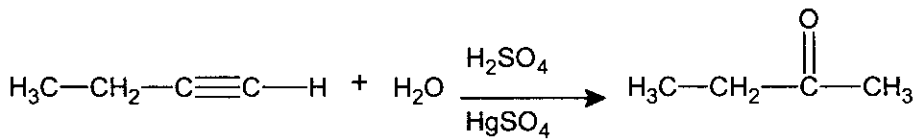
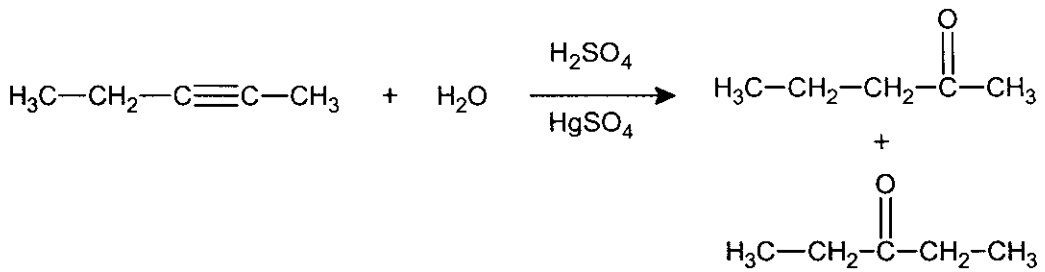
เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่าง ketone และ enol ซึ่งโดยปกติสารประกอบจะอยู่ในรูปของ ketone ที่เสถียรมากกว่า



กลไกในการเกิด keto-enol tautomerism

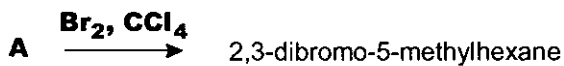


ตัวอย่าง



แบบฝึกหัดที่ 3.4

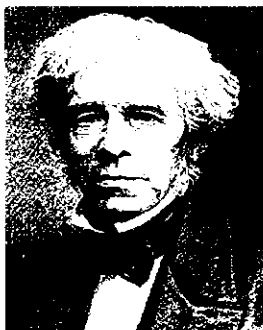
จงเติมสารตั้งต้น A ที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อไปนี้



บทที่ 4

สารประกอบแอโรแมติก (Aromatic Compounds)

สารประกอบแอโรแมติก (Aromatic Compounds) ได้แก่ เบนซีน (Benzene) และสารประกอบที่มีพฤติกรรมทางเคมีคล้ายคลึงกับเบนซีน สารประกอบเบนซีนได้ถูกค้นพบโดย Michael Faraday ในปี ค.ศ. 1826 และได้ให้ชื่อว่าตามลักษณะของเบนซีน ซึ่งเป็นสารที่มีกลิ่น (aroma)

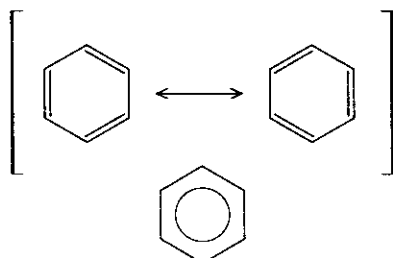


ภาพของ Michael Faraday

สารประกอบแอโรแมติกจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัว ที่แตกต่างสารประกอบที่ไม่อ้อมตัวอื่นๆ เช่น อัลคีนและอัลคีน โดยสารประกอบแอโรแมติก มักจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่มากกว่าปฏิกิริยาการเติม นอกจากนี้สารประกอบแอโรแมติกยังมีพฤติกรรมที่แตกต่าง จากอัลคีนหรืออัลคีนเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR) อีกด้วย

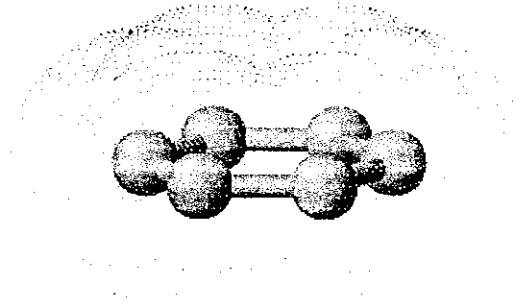
4.1. โครงสร้างเรโซแนนซ์ของเบนซีน (Resonance Structure of Benzene)

จากการศึกษาโครงสร้างของเบนซีนพบว่า ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนในเบนซีนจะเท่ากันหมดทั้ง 6 พันธะ คือ 1.397 \AA ซึ่งจะเป็นความยาวพันธะที่อยู่ระหว่างพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ โดยที่จะมีอันดับของพันธะ (bond order) เป็น 1.5 และคาร์บอนแต่ละตัวในวงเบนซีนจะมีไฮบริดไดเซชันเป็น sp^2 การที่ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนเท่ากันหมด เนื่องจากการ delocalization ของไพ อิเล็กตรอน โครงสร้างของเบนซีนจะมีลักษณะผสมระหว่างโครงสร้างเรโซแนนซ์ 2 โครงสร้าง เรียกว่า resonance hybrid



resonance hybrid

ภายในโครงสร้างของเบนซีนที่มีการ delocalization ของไพ อิเล็กตรอนนั้น จะทำให้มีกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอนกระจายอยู่ทั้งข้างบน และล่างของวงเบนซีน ตามภาพ



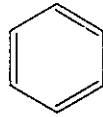
4.2. ความเป็นแอโรแมติก (Aromaticity)

การระบุความเป็นแอโรแมติกนั้น จะยึดตามกฎของ Hückel ตามสมการ

$$\text{จำนวน } \pi \text{ อิเล็กตรอน} = 4n+2$$

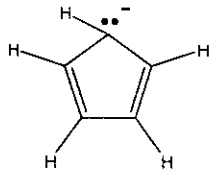
เมื่อ $n = 0, 1, 2, \dots$ (เลขจำนวนเต็ม) ดังนั้นหาก n ไม่ใช่เลขจำนวนเต็ม จะไม่เป็นสารประกอบแอโรแมติก

ตัวอย่าง เบนซีน



จำนวน π อิเล็กตรอนจะเท่ากับ 6 (ในแต่ละพันธะคู่ประกอบไปด้วย 2π อิเล็กตรอน) แทนค่าในสมการ จะได้ $4n+2$ เท่ากับ 6 และ n จะมีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็ม ดังนั้นเบนซีนเป็นสารประกอบแอโรแมติก

ตัวอย่าง cyclopentadienyl anion



จำนวน π อิเล็กตรอนจะเท่ากับ 6 (ในแต่ละพันธะคู่ประกอบไปด้วย 2π อิเล็กตรอน และอีก 2 อิเล็กตรอน จากประจุลบ) ดังนั้นจะได้ $4n+2$ เท่ากับ 6 และเมื่อแก้สมการออกมา n จะมีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็ม ดังนั้นจะเป็นสารประกอบแอโรแมติกเช่นกัน

แบบฝึกหัดที่ 4.1

โมเลกุลหรือไอออนต่อไปนี้ เป็นแอโรแมติกหรือไม่

a.

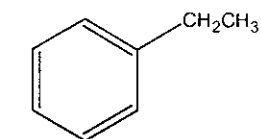


b.

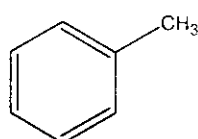


4.3. การเรียกชื่อสารประกอบแอโรแมติก (Nomenclature of Aromatic Compounds)

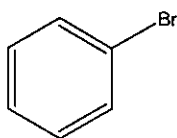
การเรียกชื่อสารประกอบแอโรแมติกตาม IUPAC มีหลักการคือ หากสารประกอบแอโรแมติก มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ เรียก ชื่อหมู่แทนที่ แล้วตามด้วย benzene และหากมีหมู่แทนที่ 2 หมู่ จะบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ทั้ง 2 เป็นตัวเลขต่ำที่สุดและเขียนเรียงตามลำดับตัวอักษร และหากมีหมู่แทนที่ตั้งแต่ 3 หมู่ขึ้นไป จะบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่เป็นตัวเลขต่ำที่สุด ตัวอย่าง



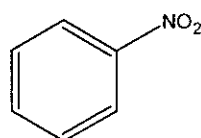
ethylbenzene



methylbenzene

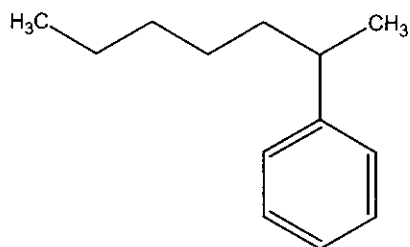


bromobenzene



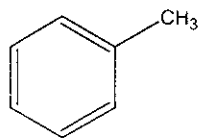
nitrobenzene

และในกรณีหากวง benzene เป็นหมู่แทนที่จะเรียกว่า phenyl เช่น

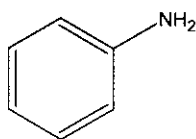


2-phenylheptane

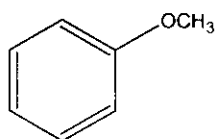
ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบแอมโรแมติก ได้มีถูกค้นพบมาแล้วเป็นระยะเวลายาวนาน ดังนั้นจึงนิยมเรียกชื่อสามัญ (common name) หรือ ชื่อตามแหล่งที่มา (historical name) ของสารประกอบเหล่านั้นด้วย เช่น



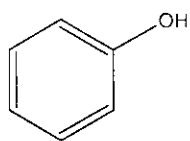
toluene
(methylbenzene)



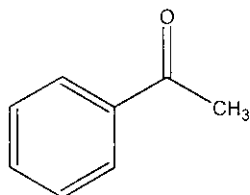
aniline
(benzenamine or
aminobenzene)



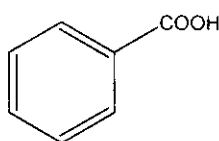
anisole
(methoxybenzene)



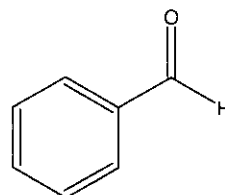
phenol



acetophenone

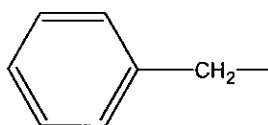


benzoic acid

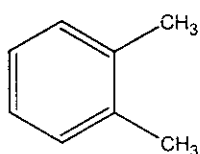


benzaldehyde

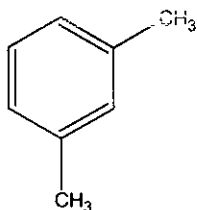
ในกรณีเป็นหมู่แทนที่มาจาก toluene เรียกว่า benzyl (Bn-)



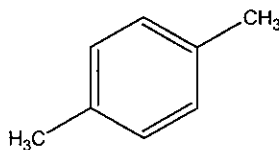
หากมีหมู่แทนที่ 2 หมู่ จะนิยมบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ทั้ง 2 ดังนี้คือ ortho สำหรับตำแหน่ง 1,2 ส่วน meta สำหรับตำแหน่ง 1,3 และ para สำหรับตำแหน่ง 1,4 เช่น



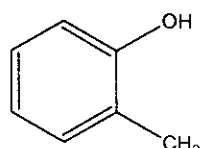
o-xylene



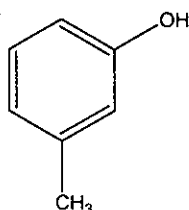
m-xylene



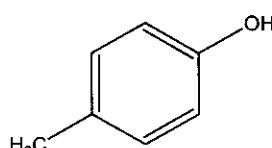
p-xylene



o-cresol

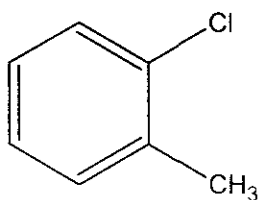


m-cresol

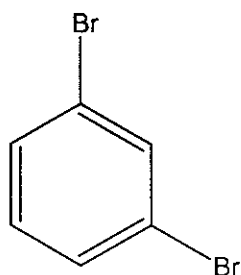


p-cresol

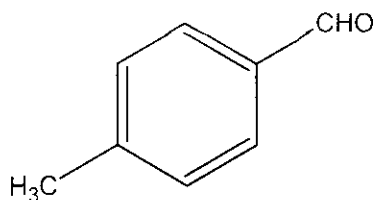
ตัวอย่าง (ชื่อที่เขียนในบรรทัดล่างคือ ชื่อสามัญ)



1-chloro-2-methylbenzene
(*o*-chlorotoluene)

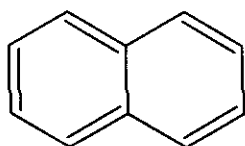


1,3-dibromobenzene
(*m*-dibromobenzene)

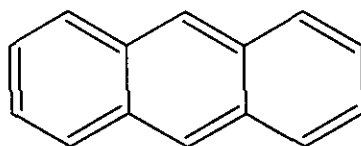


4-methylbenzaldehyde
(*p*-methylbenzaldehyde)

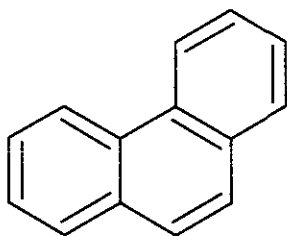
สำหรับสารประกอบที่มีวงเบนซินมากกว่า 1 วงในโครงสร้างที่ควรรู้จักได้แก่



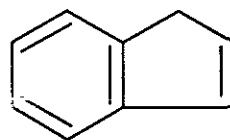
naphthalene



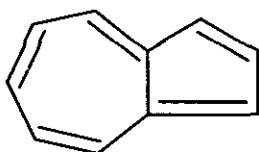
anthracene



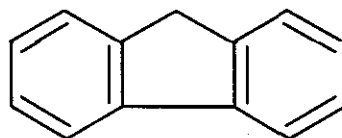
phenanthrene



indene



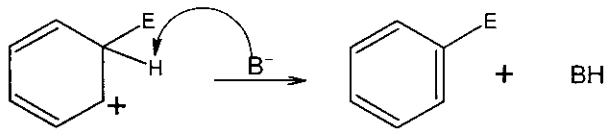
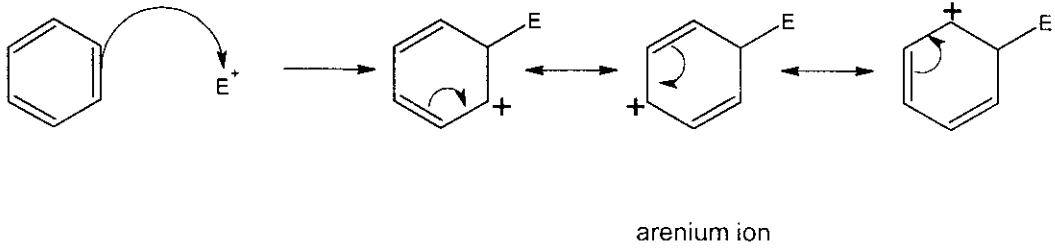
azulene



fluorene

4.4. ปฏิกิริยาของสารประกอบแอโรแมติก (Reaction of Aromatic Compounds)

ปฏิกิริยาของสารประกอบแอโรแมติก ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ ซึ่งมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไป ดังนี้

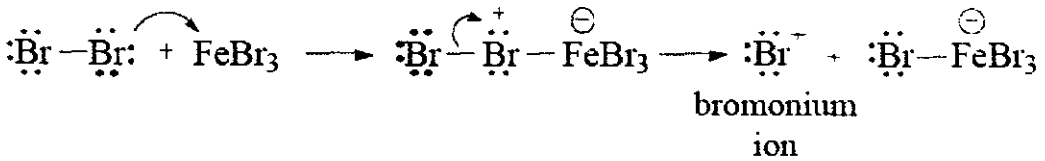


4.4.1. ปฏิกิริยาเฮโลจิเนชัน (Halogenation)

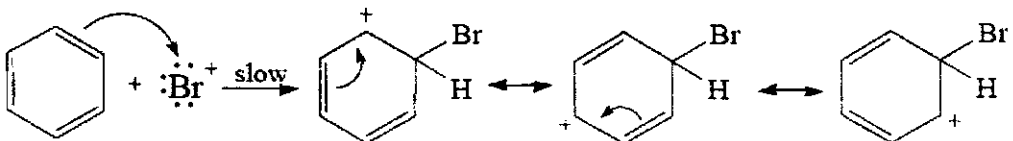
เป็นการแทนที่ไฮโดรเจนในวงเบนซีน ด้วยเฮโลเจน เช่น Cl, Br, I หรือ F รีเอเจนต์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยทั่วไป คือ Cl_2 (chlorination) และ Br_2 (bromination) และ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น FeX_3 เมื่อ X คือ เฮโลเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือสารประกอบ halobenzenes แต่สำหรับปฏิกิริยา Iodination จะต้องใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกในการเกิดปฏิกิริยา จะมีอยู่ 3 ขั้นตอน คือ

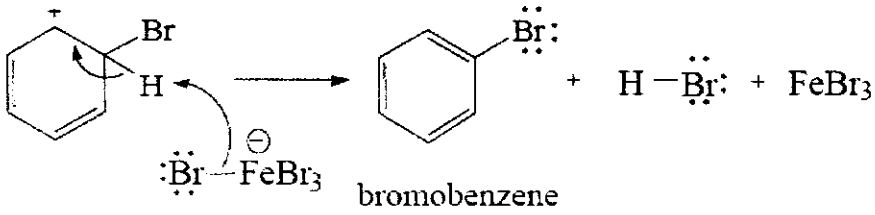
1. การสร้างอิเล็กโตรไฟล์



2. การเกิด arenium ion

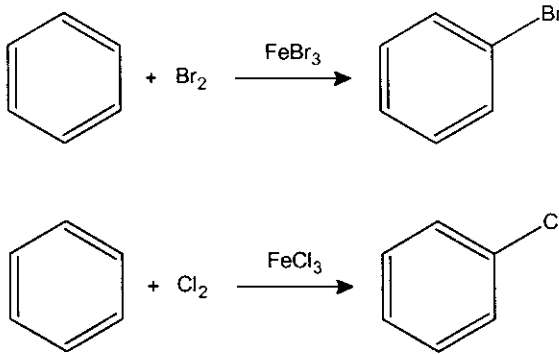


3. การที่เบสเข้ามาดึงโปรตอน



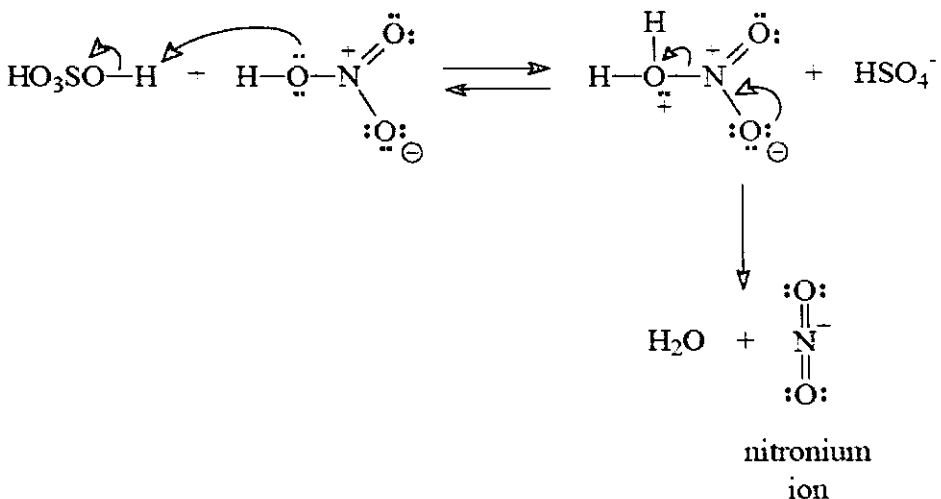
อ้างอิง: <http://www.uiowa.edu/~c004122c/Chapter%2015.pdf>

ตัวอย่าง



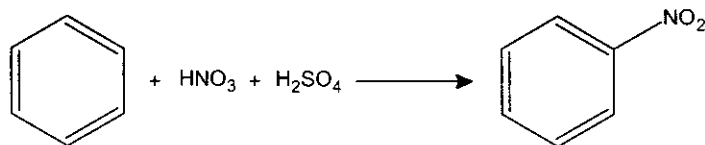
4.4.2 ปฏิกริยาไนเตรชัน (Nitration)

ปฏิกริยาไนเตรชันเป็นวิธีการเตรียมสารประกอบ nitrobenzene หรือเจเนดท์ที่ใช้คือ กรดไนตริก (HNO_3) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กลไกในการเกิดปฏิกริยาทั้ง 3 ขั้นตอนจะคล้ายกับของปฏิกริยาเฮโลจิเนชัน จะต่างกันตรงที่ อิเล็กโตรไฟล์ในที่นี้คือ nitronium ion (NO_2^+) ซึ่งมีปฏิกริยาการเตรียมดังนี้



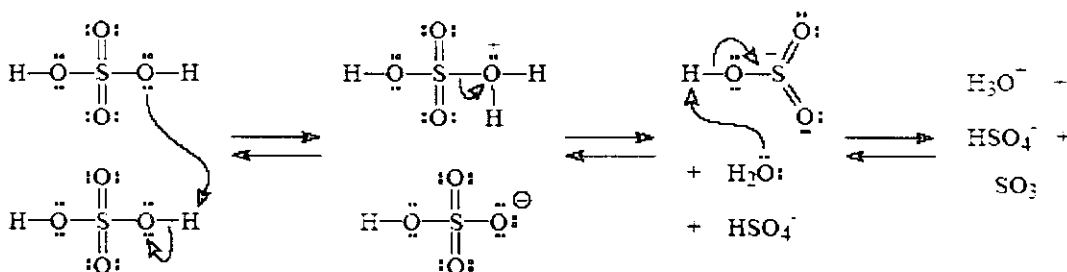
อ้างอิง: <http://www.uiowa.edu/~c004122c/Chapter%2015.pdf>

ในปฏิกิริยาขั้นที่ 2 และ 3 จะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเฮโลจิเนชัน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตัวอย่าง

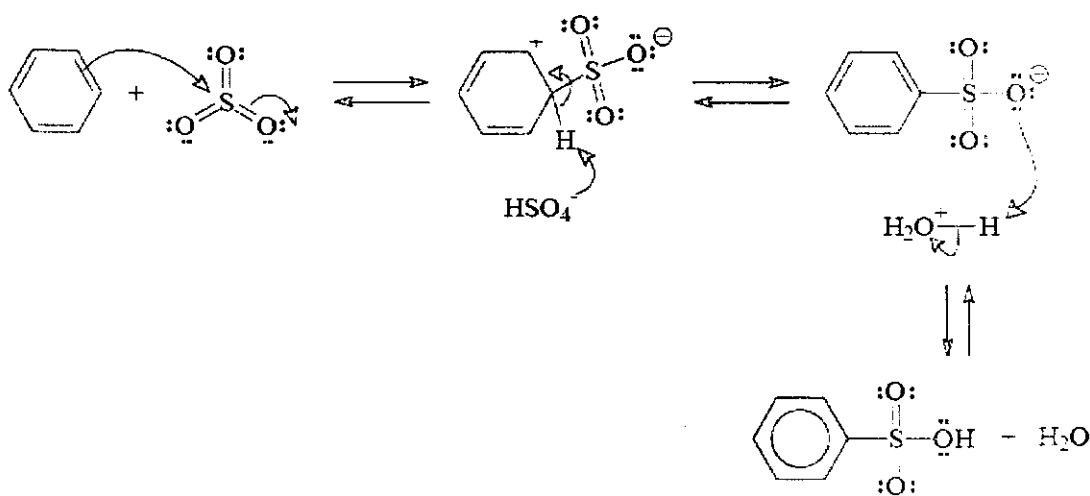


4.4.3. ปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation)

รีเอเจนต์สำหรับปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน คือ กรดซัลฟิวริก ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ benzenesulfonic acid ($\text{Ar-SO}_3\text{H}$) กลไกในการเกิดปฏิกิริยาจะคล้ายคลึงกับทั้งสองปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาแล้ว ยกเว้นขั้นตอนในการสร้างอิเล็กโตรไฟล์ ดังนี้

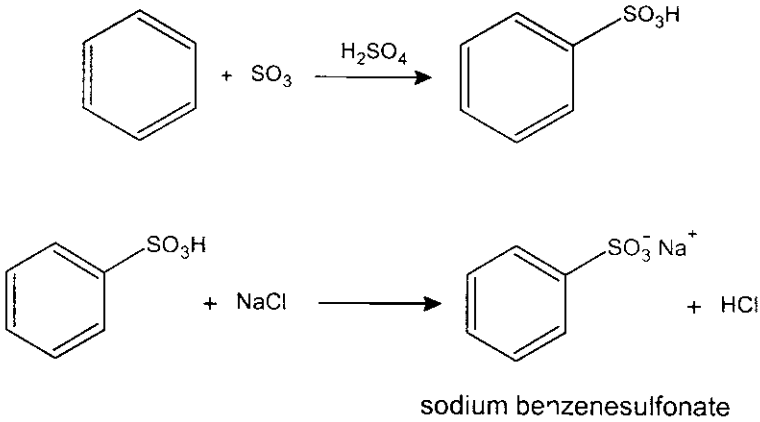


สำหรับขั้นตอนต่อไปเพื่อให้ benzenesulfonic acid จะเป็นดังนี้



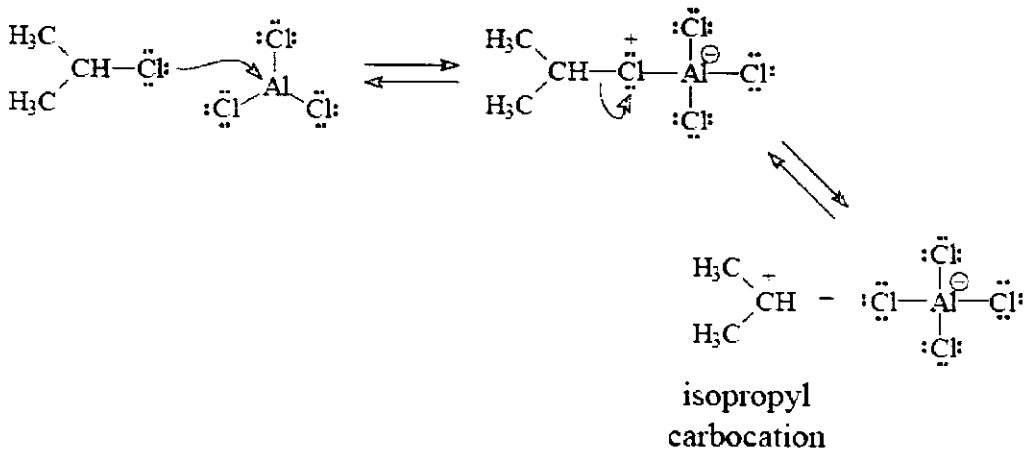
benzenesulfonic acid ที่เกิดขึ้นนี้ เมื่อทำปฏิกิริยากับ NaCl จะได้เกลือ sodium benzenesulfonate

ตัวอย่าง

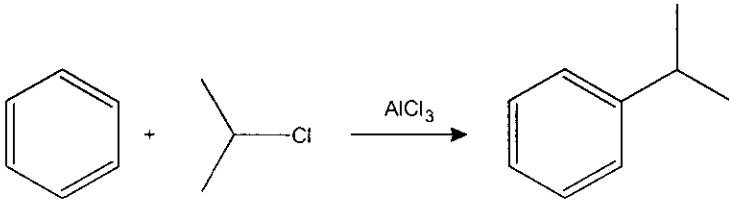


4.4.4. ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟต์ อัลคิลเลชัน (Friedel-Crafts Alkylation)

ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟต์ อัลคิลเลชัน เป็นปฏิกิริยาที่คิดค้นโดยนักวิทยาศาสตร์ 2 ท่าน คือ Friedel และ Crafts ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ สารประกอบอัลคิลเบนซีน รีเอเจนต์ที่ใช้คือ อัลคิลเฮไลด์ (R-X) ทำปฏิกิริยาโดยมีกรดลิวอิส เช่น AlCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกในการเกิดปฏิกิริยา จะประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนเช่นเดียวกัน สำหรับอิลิกโตรไฟล์ของปฏิกิริยานี้คือ คาร์โบแคทไอออน (carbocation) ดังแสดงต่อไปนี้

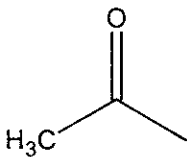


ตัวอย่าง

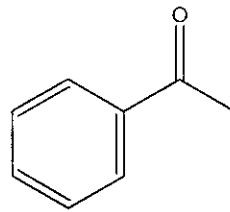


4.4.5. ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟต์ เอซิลเลชัน (Friedel-Crafts Acylation)

ปฏิกิริยานี้คล้ายกับปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟต์ อัลคิลเลชัน จะต่างกันที่รีเอเจนต์ ซึ่งได้แก่ สารประกอบแอซิดหรือเอซิลคลอไรด์ (acid or acyl chlorides, RCOCl) และอาจใช้แอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) ได้เช่นกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา คือ AlCl_3 และผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ สารประกอบเบนซีนที่มีหมู่เอซิล (acyl) เกาะอยู่ หมู่เอซิลที่ควรรู้จักได้แก่ หมู่ acetyl และหมู่ benzoyl

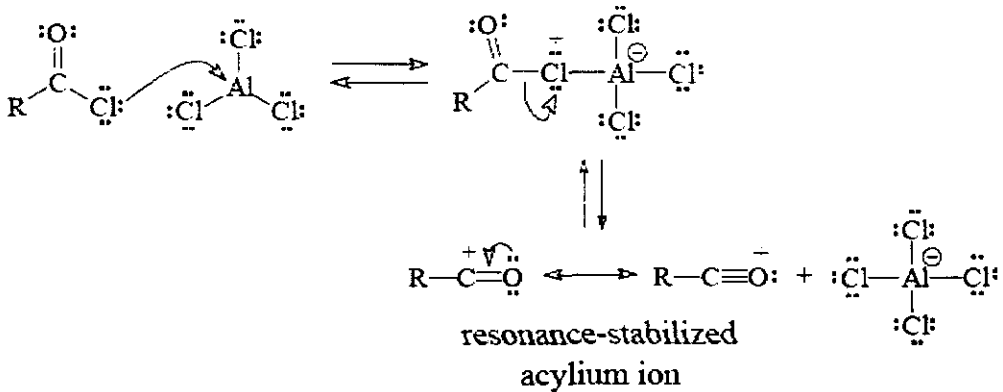


acetyl group

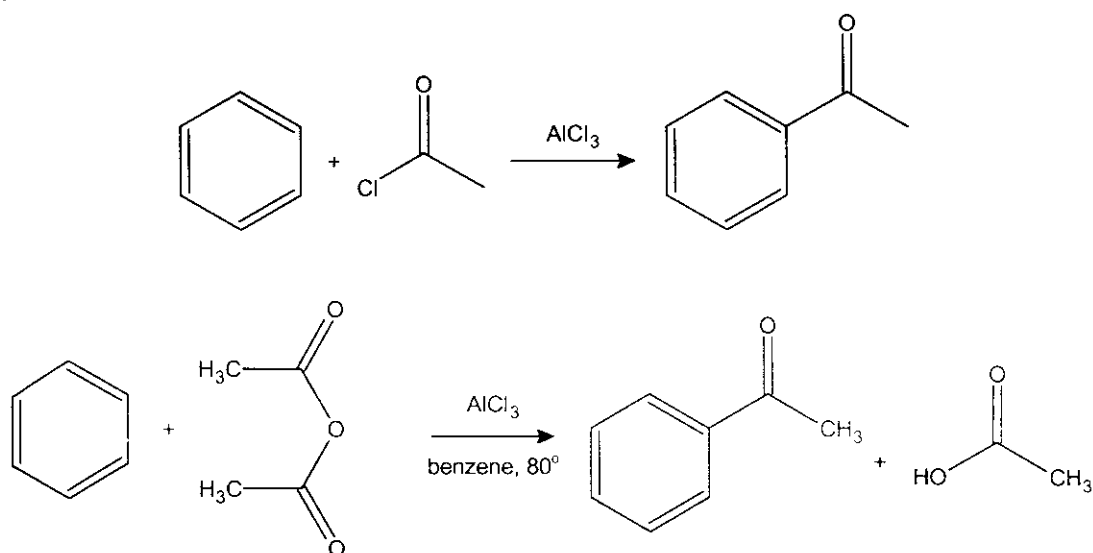


benzoyl group

กลไกในการเกิดปฏิกิริยา จะมีขั้นตอนเหมือนกับปฏิกิริยาอื่นๆ ที่ได้กล่าวไปแล้ว ขั้นตอนแรกจะเป็นการสร้างอิเล็กโตรไฟล์ ในที่นี้คือ acylium ion ดังแสดงในสมการ

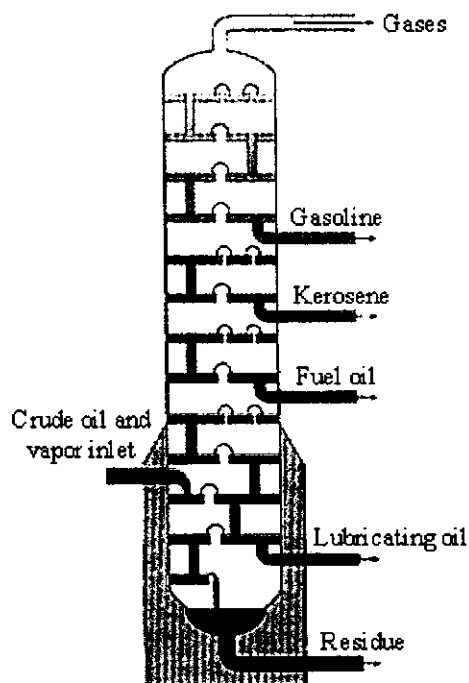


ตัวอย่าง



4.5. การกลั่นแยกน้ำมันปิโตรเลียม

น้ำมันปิโตรเลียม เป็นของผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด ซึ่งได้มาจากการทับถมกันของซากสิ่งมีชีวิตในระยะเวลาหลายล้านปี การจะนำเอาน้ำมันปิโตรเลียมไปใช้นั้น จะต้องทำการแยกก่อน ซึ่งวิธีการแยกที่ใช้กันคือ การกลั่นลำดับส่วน (Fractional Distillation) โดยสามารถแยกกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ตามจุดเดือดจากต่ำไปสูงได้ดังนี้

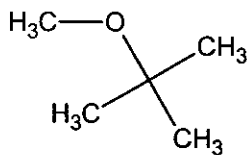


ตารางแสดงกลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม

Fraction	จุดเดือด (°C)	จำนวนของคาร์บอน
Gas	>20	1-4
Petroleum ether	20-60	5-6
Ligroin	60-100	6-7
Gasoline (น้ำมันเบนซิน)	40-205	5-10
Kerosine (น้ำมันก๊าด)	175-325	12-18 และสารประกอบแอโรแมติก
Diesel Oil น้ำมันดีเซล	250-350	13-14
Lubricating Oil น้ำมันหล่อลื่น	305-405	18-25
Grease จารบี	405-515	18-22
Parafin Wax ไขพาราฟิน	405-514	26-38
Asphalt	405-515	>38

ค่าออกเทน (Octane Number)

ค่าที่ใช้ในการบอกประสิทธิภาพในการเผาไหม้ของน้ำมันเบนซิน (gasoline) ถ้าสูงจะหมายถึงว่า น้ำมันนั้นจะเกิดการเผาไหม้ช้าทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่ได้ดี ในน้ำมันเบนซินนั้นยังต้องเติมสารกันน็อก (anti-knock) ในปัจจุบัน สารที่ใช้เติมคือ methyl tertiary butyl ether หรือ MTBE



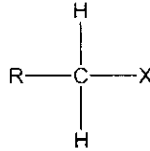
บทที่ 5

อัลคิลเฮไลด์ (Alkyl Halides)

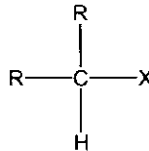
สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ มีสูตรทั่วไปคือ R-X เมื่อ X คือ Cl Br I หรือ F สารประกอบในกลุ่มนี้ที่รู้จักกันทั่วไป เช่น CHCl_3 (chloroform) และ CF_2Cl_2 (Freon) เป็นต้น สารประกอบอัลคิลเฮไลด์นี้ เป็นสารประกอบกลุ่มที่สำคัญมากในแง่ของการสังเคราะห์ในเชิงอินทรีย์

สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ตามจำนวนหมู่อัลคิล (R) ที่เกาะอยู่กับคาร์บอน ได้แก่

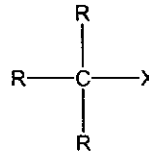
1. ชนิดปฐมภูมิ (primary, 1°)



2. ชนิดทุติยภูมิ (secondary, 2°)

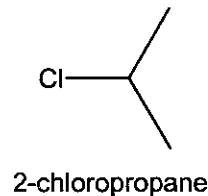
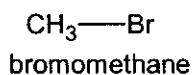


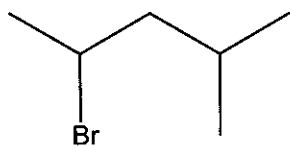
3. ชนิดตติยภูมิ (tertiary, 3°)



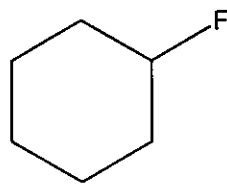
5.1. การเรียกชื่อสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Nomenclature of Alkyl Halides)

วิธีการเรียกชื่อตามกฎของ IUPAC เริ่มจากการหาโซ่หลักที่ยาวที่สุด แล้วกำหนดตำแหน่งของเฮไลเจนที่เป็นตัวเลขต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ดังตัวอย่าง



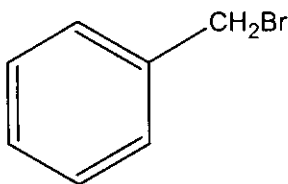
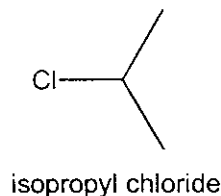
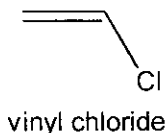
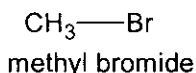


2-bromo-4-methylpentane

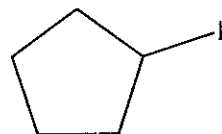


fluorocyclohexane

ส่วนการเรียกชื่อสามัญ (common name) นั้น จะเรียกชื่อของหมู่แอลคิลก่อน แล้วจึงตามด้วยชื่อเฮโลเจน เช่น



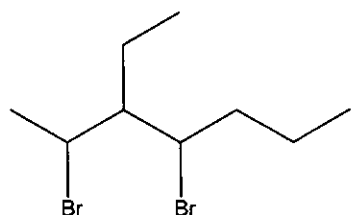
benzyl bromide



cyclopentyl iodide

แบบฝึกหัดที่ 5.1

จงเรียกชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามกฎ IUPAC



5.2. คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Physical Properties of Alkyl Halides)

สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ เป็นสารประกอบมีขั้ว แต่ไม่ละลายน้ำ และจะมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำเนื่องจากมีธาตุเฮโลเจน การที่สารประกอบกลุ่มนี้ไม่ละลายน้ำ เพราะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) กับน้ำได้ อย่างไรก็ตามจะละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น benzene, ether, chloroform เป็นต้น

สำหรับจุดเดือดพบว่า หากจำนวนคาร์บอนเท่ากัน อัลคิลเฮไลด์จะมีจุดเดือดสูงกว่าสารประกอบอัลเคน และจุดเดื่อนั้นจะเพิ่มตามน้ำหนักอะตอมของเฮโลเจนคือ $I > Br > Cl > F$ นอกจากนี้โมเลกุลที่มีกิ่งก้านมากกว่า จะมีจุดเดือดต่ำกว่าโมเลกุลที่เป็นโซ่ตรง

5.3 การเตรียมสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Preparation of Alkyl Halides)

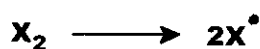
สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และสารประกอบแอลกอฮอล์ และปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบอัลคีนและอัลไคน์

5.3.1. ปฏิกิริยาเฮโลจิเนชันของสารประกอบอัลเคน (Halogenation of Alkanes)

ปฏิกิริยาเฮโลจิเนชันของอัลเคนเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ โดยมีกลไกแบบปฏิกิริยาลูกโซ่ ซึ่งรีเอเจนต์ที่นิยมใช้คือ เช่น Cl_2 และ Br_2 และต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แสง หรือความร้อนมากกว่า 100°C ด้วยปฏิกิริยาจึงจะเกิดได้

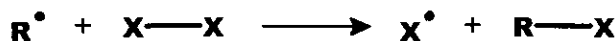
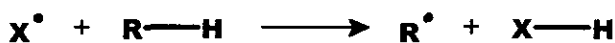
กลไกการเกิดปฏิกิริยามี 3 ขั้นตอน

1. ขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยาลูกโซ่ (Initiation step)

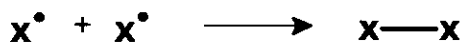
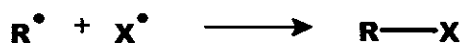
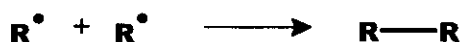


เมื่อ $\text{X}_2 = \text{halogens}$

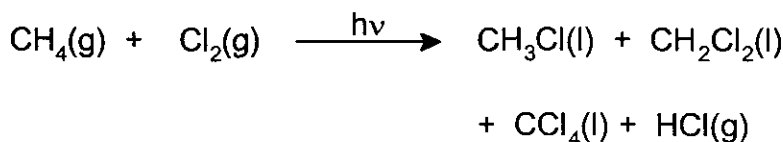
2. ขั้นแพร่ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Propagation step)



3. ขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาลูกโซ่ (Termination step)



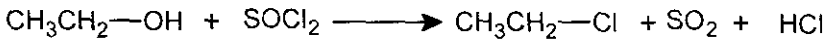
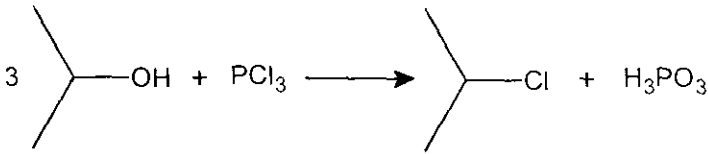
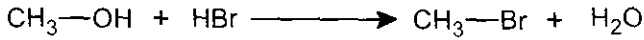
ตัวอย่าง



5.3.2. ปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลกอฮอล์

รีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาได้แก่ ไฮโดรเจนเฮไลด์ (H-X) หรือ phosphorus trihalides PX_3 หรือ thionyl chloride ($SOCl_2$)

ตัวอย่าง



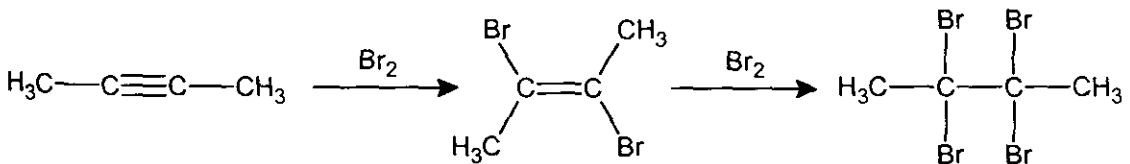
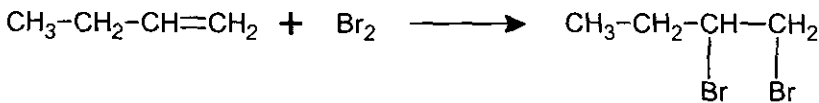
5.3.3. ปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบอัลคีน และอัลไคน์ (Addition Reactions of Alkenes and Alkynes)

ปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบอัลคีนและอัลไคน์ ที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเฮโลจิเนชัน (Halogenation)

เฮโลเจนที่นิยมใช้คือ Cl_2 และ Br_2 รายละเอียดของปฏิกิริยานี้ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3

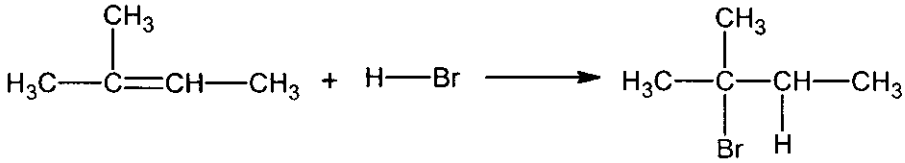
ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ (Hydrohalogenation) ของอัลคีน

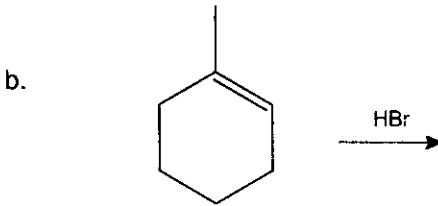
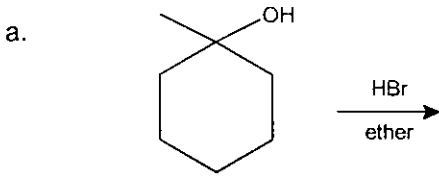
การเติมไฮโดรเจนเฮไลด์ (H-X) ของสารประกอบอัลคีน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์นี้ จะเป็นไปตามกฎของ Markovnikov ยกเว้นกรณีที่มีสารประกอบเปอร์ออกไซด์ปนอยู่ด้วยในปฏิกิริยา

ตัวอย่าง



แบบฝึกหัดที่ 5.2

จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

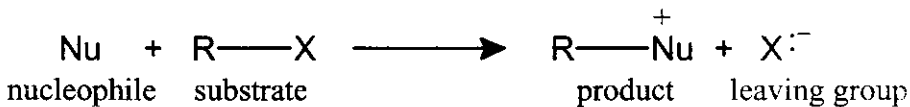


5.4 ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Reaction of Alkyl Halides)

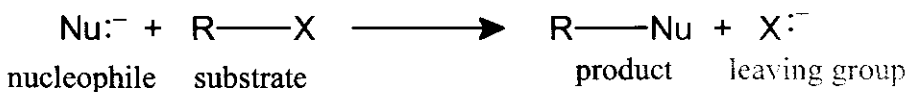
ปฏิกิริยาหลักของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ นั้นจะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reactions) และปฏิกิริยาการขจัด (elimination reactions) ทั้งนี้จะได้กล่าวถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละประเภทด้วย

5.4.1. ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Substitution Reactions of Alkyl Halides)

ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์นี้ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ (alcohols) อีเทอร์ (ethers) หรือ อะมีน (amines) มีสมการทั่วไปของการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

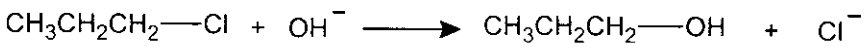
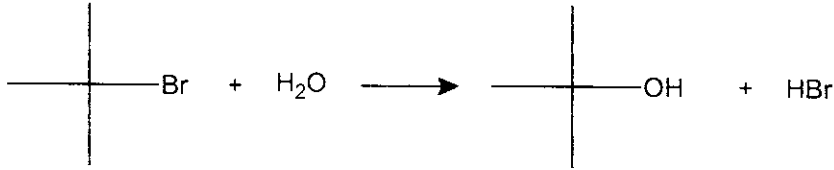


หรือ



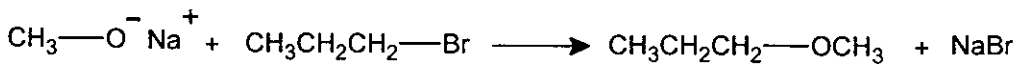
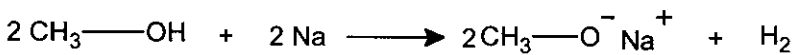
1. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบแอลกอฮอล์

รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ไปเป็นแอลกอฮอล์นั้น อาจเป็น H_2O หรือ OH^- (hydroxide ion) ซึ่งได้จากเกลือ NaOH หรือ KOH เป็นต้น
ตัวอย่าง



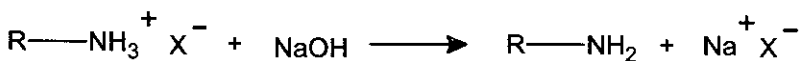
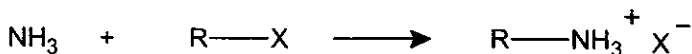
2. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบอีเทอร์

ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารประกอบอีเทอร์ เรียกว่า Williamson Synthesis ปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน โดยในขั้นแรกจะเป็นการสร้างเกลือ sodium alkoxide จากการทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ และโลหะ Na หลังจากนั้นจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ได้เป็นสารประกอบอีเทอร์ ดังตัวอย่าง



3. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบอะมีน

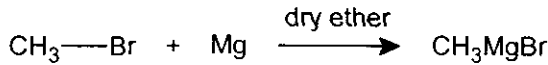
เมื่อทำปฏิกิริยาการแทนที่เฮไลเจนในสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ด้วย NH_3 หรือ RNH_2 หรือ R_2NH จะได้สารประกอบอะมีนเป็นผลิตภัณฑ์ ตามสมการต่อไปนี้



5.4.2. ปฏิกิริยาการเกิดกรีนาร์รีเอเจนต์ (Grignard Reagent)

กรีนาร์รีเอเจนต์ เป็นรีเอเจนต์ที่ใช้ในการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 เรื่องของการสังเคราะห์สารประกอบอัลคไนด์ กรีนาร์รีเอเจนต์เป็นสารประกอบ organomagnesium ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบจริงๆ นั้นจะมีความซับซ้อนกว่าที่

เขียนมาก ซึ่งพบว่าอาจอยู่ในรูปของ dimer หรือ tetramer สำหรับปฏิกิริยาที่แสดงการเกิดกรีนาร์รีเอเจนต์ สามารถเขียนได้ดังนี้

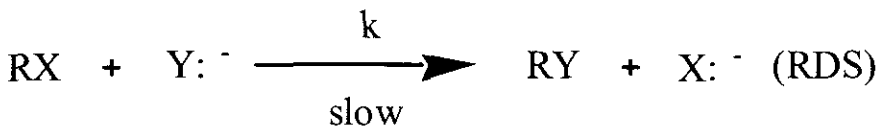


5.4.3. กลไกการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ (Mechanism of Substitution Reactions)

กลไกของปฏิกิริยาแทนที่ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ จะเป็นการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งมีอยู่ 2 ชนิด ได้แก่ $\text{S}_{\text{N}}1$ (Nucleophilic Substitution Unimolecular) และ $\text{S}_{\text{N}}2$ (Nucleophilic Substitution Bimolecular) แต่ละกลไกจะมีรายละเอียดและเงื่อนไขในการเกิด ปฏิกิริยาแตกต่างกันออกไปดังนี้

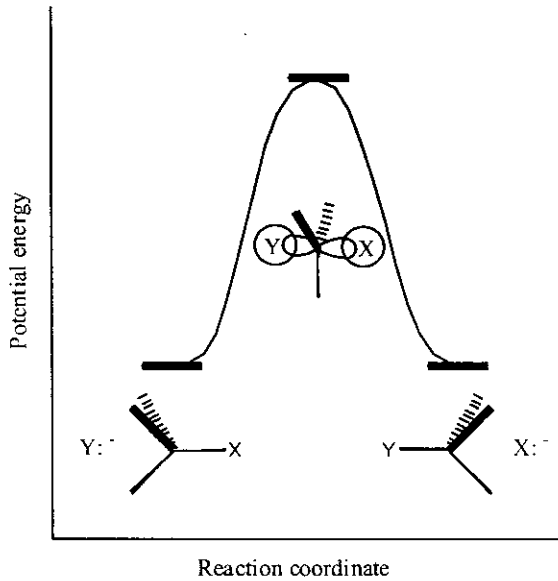
1. กลไก $\text{S}_{\text{N}}2$ (Nucleophilic Substitution Bimolecular)

การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $\text{S}_{\text{N}}2$ นี้จะมีลักษณะตามที่แสดงในสมการต่อไปนี้



$$\text{rate} = - \frac{d[\text{RX}]}{dt} = - \frac{d[\text{Y}^-]}{dt} = k[\text{RX}][\text{Y}^-]$$

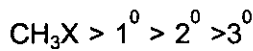
และเมื่อเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง โดยจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับอัลคิลเฮไลด์ และนิวคลีโอไฟล์ ปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขั้นตอนเดียว (concerted reaction) ไม่มีสารมัธยันต์ (intermediate) ตามกราฟแสดงพลังงาน การเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์นั้น จะเข้าในด้านตรงข้ามกับหมู่ที่จะหลุดออกไป หรือ leaving group ซึ่งเรียกว่า back-side attack และหากโมเลกุลเป็นสารประกอบไครัล (chiral) จะตรวจพบ inversion of configuration ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ (รายละเอียดเรื่องความเป็นไครัล จะอยู่ในบทที่ 9)



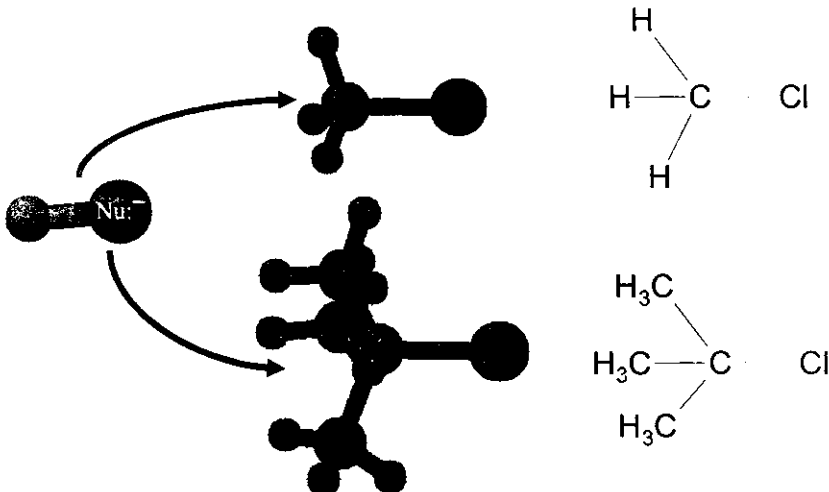
กราฟแสดงพลังงานของปฏิกิริยา S_N2

ปัจจัยที่มีต่อกลไก S_N2 ได้แก่

- นิวคลีโอไฟล์ ทั้งนี้ปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีหากใช้นิวคลีโอไฟล์ที่แรง (strong nucleophile) เช่น OH (จาก NaOH หรือ KOH) หรือ CN (จาก NaCN หรือ KCN) หรือ OR (จาก NaOR หรือ KOR) และ I (จาก NaI หรือ KI) เป็นต้น
- สารตั้งต้น โดยที่ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2 จะเกิดได้ดีตามลำดับดังนี้คือ



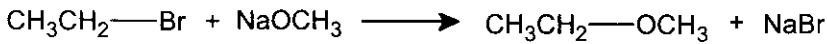
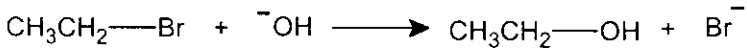
เนื่องมาจากผลของความเกะกะของโมเลกุล (Steric Effect) นั่นคือหากเป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ชนิดตติยภูมิ นิวคลีโอไฟล์จะเข้าทำปฏิกิริยาได้ยากที่สุด เนื่องจากโมเลกุลมีความเกะกะมากที่สุด ตามภาพที่แสดงต่อไปนี้



สรุปลักษณะสำคัญของ S_N2

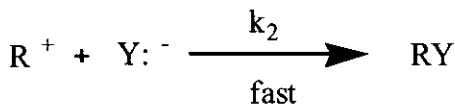
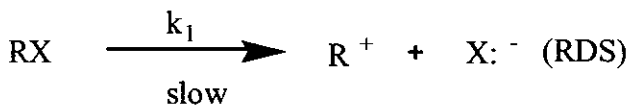
S_N2 เป็นปฏิกิริยาขั้นเดียว อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับนิวคลีโอไฟล์ซึ่งจะต้องเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรง และสารตั้งต้น โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียงตามลำดับคือ CH₃X > 1° > 2° > 3° เนื่องจากผลของความเกะกะของโมเลกุล การเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์จะเข้าในด้านตรงกันข้ามกับ Leaving group (back-side attack) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมี inversion of configuration เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น

ตัวอย่าง



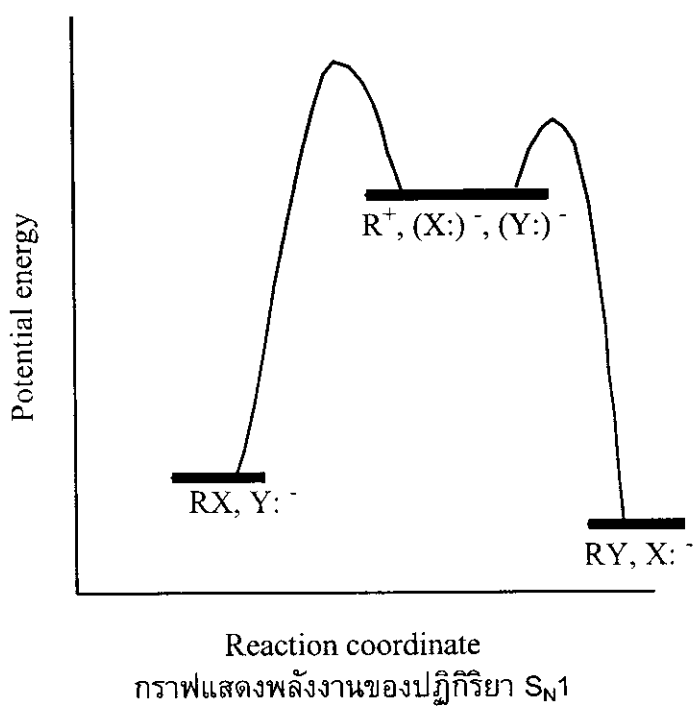
2. กลไก S_N1 (Nucleophilic Substitution Unimolecular)

การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 นี้จะมีลักษณะตามที่แสดงในสมการต่อไปนี้

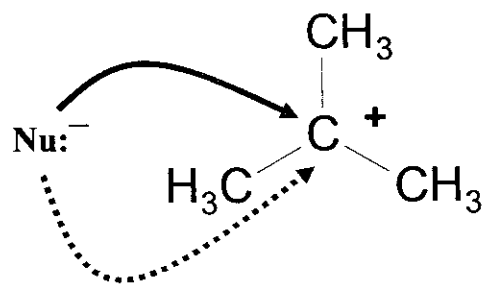


$$\text{rate} = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = -\frac{d[\text{Y}^-]}{dt} = k_1[\text{RX}]$$

สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยจะขึ้นกับอัลคิลเฮไลด์เท่านั้น และปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดสองขั้นตอน มีสารมัธยันต์ (intermediate) คือ คาร์โบแคทไอออน (carbocation, R⁺) ตามกราฟพลังงานที่แสดง

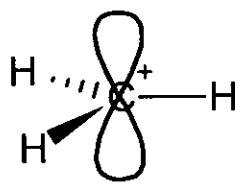
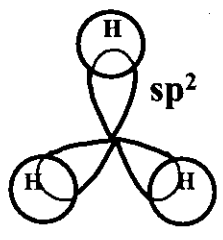


ผลิตภัณฑ์อาจจะเป็น retention หรือ inversion of configuration กับสารตั้งต้นก็ได้ เนื่องจากนิวคลีโอไฟล์สามารถจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบแคทไอออนได้ทั้งสองด้าน

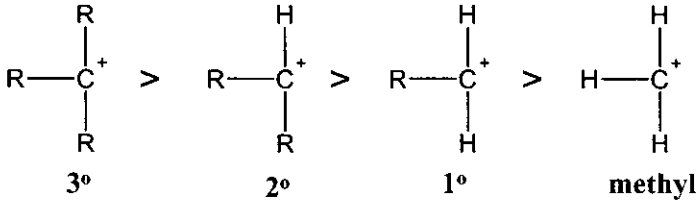


ปัจจัยที่มีต่อกลไก S_N1 ได้แก่สารตั้งต้นเท่านั้น ส่วนนิวคลีโอไฟล์ ไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยา S_N1 มักใช้นิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน (weak nucleophile) เช่น H_2O หรือ แอลกอฮอล์ (ROH) เป็นต้น ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1 นี้จะเกิดได้ดีตามลำดับคือ $CH_3X < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ซึ่งจะเรียงตามลำดับตามความเสถียรของคาร์โบแคทไอออน

คาร์โบแคทไอออนเป็นอนุภาคที่ขาดอิเล็กตรอน โดยคาร์บอนจะมี sp^2 ไฮบริดไดเซชัน และคาร์บอนมี p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่



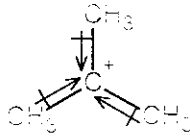
ลำดับในความเสถียรของคาร์โบแคทไอออน คือ



สำหรับเหตุผลที่ใช้ในการอธิบายความเสถียรของคาร์โบแคทไอออนนั้น มีอยู่ 2 ประการ

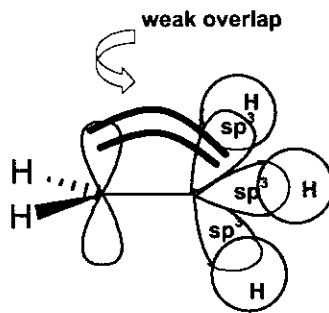
1. ผลจากการมีหมู่ให้อิเล็กตรอน (Inductive Effect)

เนื่องจากคาร์โบแคทไอออนเป็นอนุภาคที่ขาดอิเล็กตรอน ดังนั้นหากมีจำนวนของหมู่ให้อิเล็กตรอนซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนอยู่มาก จะทำให้ความเป็นบวกของคาร์โบแคทไอออนลดลง ดังนั้นจะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น



2. ผลจาก Hyperconjugation

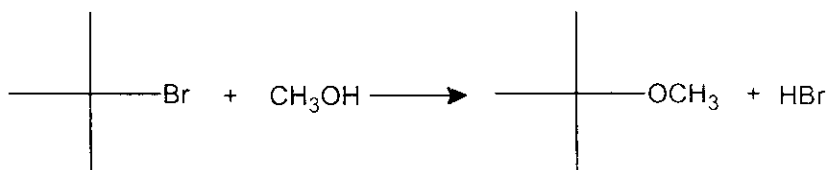
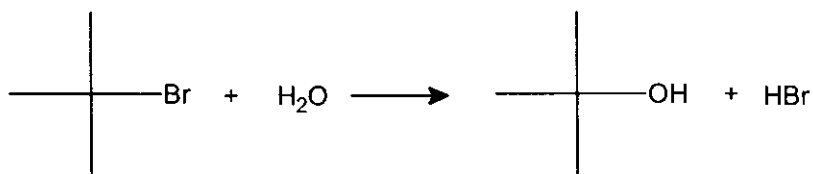
Hyperconjugation มีอิทธิพลมากกว่า Inductive Effect ในการกำหนดความเสถียรของคาร์โบแคทไอออน hyperconjugation เป็นการ overlap กันระหว่าง sp^3 ไฮบริด ออร์บิทัล ซึ่งมีอิเล็กตรอน กับ p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่ ซึ่งจะทำให้ความเป็นบวกของคาร์โบแคทไอออนลดลง ทำให้คาร์โบแคทไอออนมีความเสถียรมากขึ้น



สรุปลักษณะสำคัญของ S_N1

อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับกลไก S_N1 นี้ จะขึ้นกับสารตั้งต้นเท่านั้น ไม่ขึ้นกับนิวคลีโอไฟล์ โดยจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียงตามลำดับได้ดังนี้คือ $\text{CH}_3\text{X} < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ และเนื่องจากนิวคลีโอไฟล์สามารถจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบแคทไอออนได้ทั้งสองด้าน ดังนั้นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะมีทั้งแบบ retention และ inversion of configuration เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น

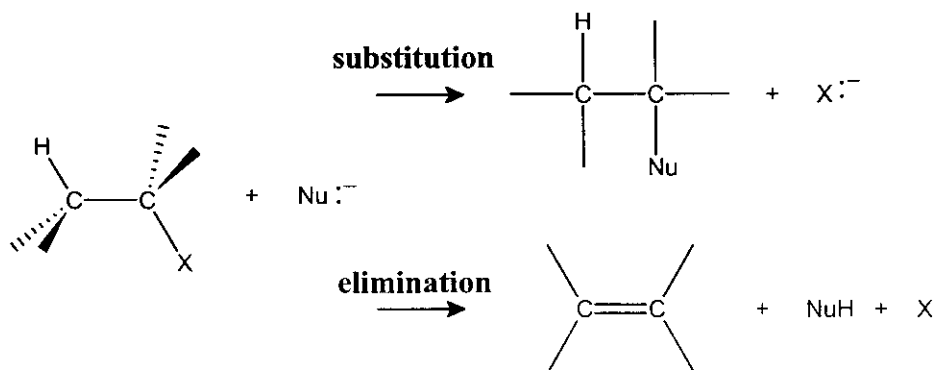
ตัวอย่าง

ตารางแสดงการเปรียบเทียบระหว่างกลไก S_N1 และ S_N2

S _N 1	S _N 2
ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง	ปฏิกิริยาอันดับสอง
อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา 3° > 2° > 1° > methyl	อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา methyl > 1° > 2° > 3°
นิวคลีโอไฟล์ไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจะใช้นิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน	ต้องใช้นิวคลีโอไฟล์ที่แรง
ผลิตภัณฑ์จะมีทั้ง Inversion และ Retention of configuration	ผลิตภัณฑ์จะเป็น Inversion of configuration

5.4.4. ปฏิกิริยาการขจัด (Elimination Reaction)

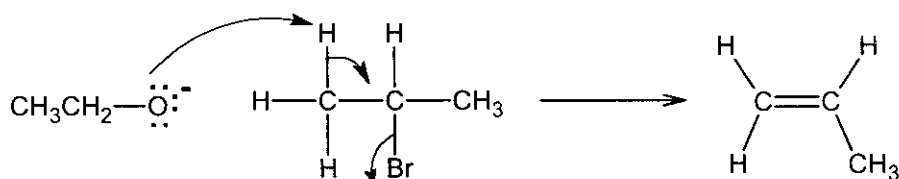
มักจะเกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาการแทนที่ กลไกของปฏิกิริยาการขจัดอาจแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ E1 (Elimination Unimolecular) และ E2 (Elimination Bimolecular) โดยผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะจัดเรียงตัวตามกฎของ Saytseff ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 เรื่องการเตรียมสารประกอบอัลคีน



ภาพแสดงปฏิกิริยาการขจัดและปฏิกิริยาการแทนที่

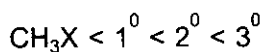
1. กลไก E2 (Elimination Bimolecular)

กลไก E2 จะคล้ายกับ S_N2 คือ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และเกิดขึ้นตอนเดียว แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่ รีเอเจนต์จะทำหน้าที่เป็นเบส ซึ่งจะเข้าไปดึงโปรตอน (H^+) แทนที่จะเข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอน

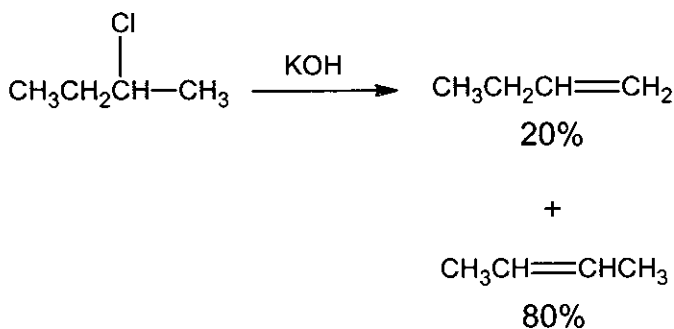


ปัจจัยที่มีผลต่อกลไก E2

- เบสที่ใช้จะต้องเป็นเบสแรง (strong base) ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงด้วยเช่นกัน ได้แก่ OH^- , CN^- , OR^- เป็นต้น
- สารตั้งต้น สำหรับ E2 แล้ว อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละชนิดสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้

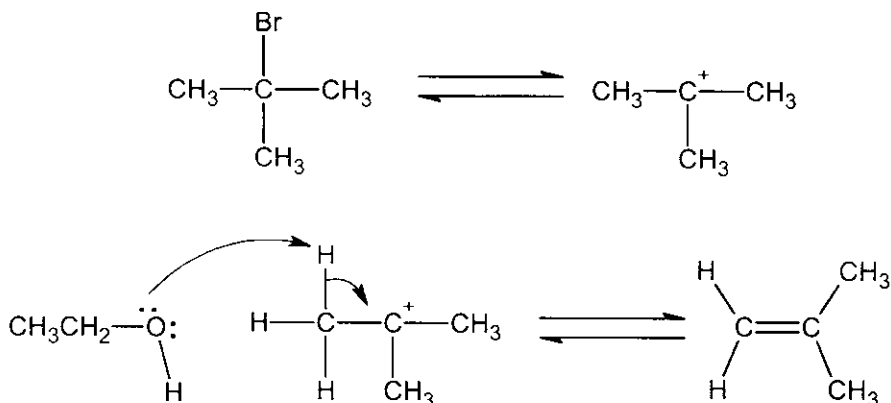


ตัวอย่าง



2. กลไก E1 (Elimination Unimolecular)

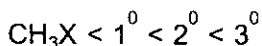
กลไกในการเกิดปฏิกิริยา E1 นี้จะคล้ายกับ S_N1 คือ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และมี 2 ขั้นตอน และเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน



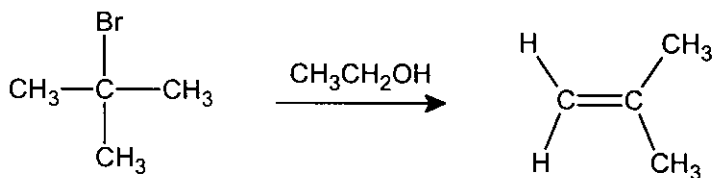
ปัจจัยที่มีผลต่อกลไก E1

a. เบสที่ใช้จะต้องเป็นเบสอ่อน (weak base) ซึ่งมักจะเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อนด้วย เช่น H_2O หรือ ROH เป็นต้น

b. สารตั้งต้นที่มีโครงสร้างต่างๆ กัน จะมีอันดับในการเกิดปฏิกิริยา E1 ดังนี้ คือ



ตัวอย่าง



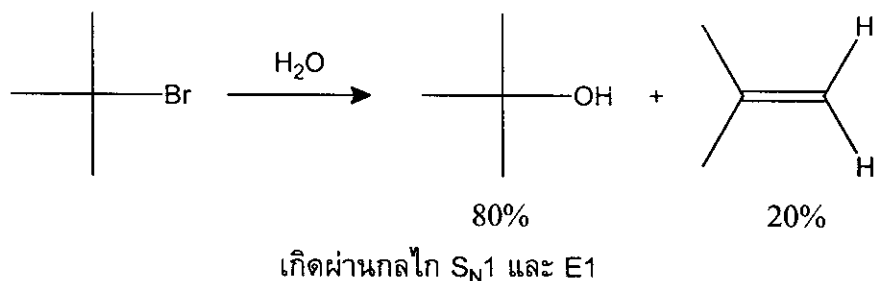
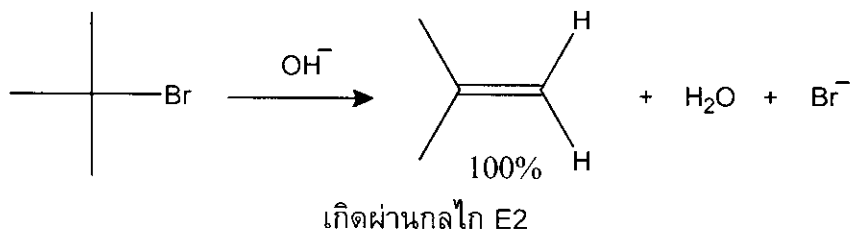
ตารางแสดงการเปรียบเทียบระหว่างกลไก E1 และ E2

E1	E2
ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง	ปฏิกิริยาอันดับสอง
อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{methyl}$	อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{methyl}$
ใช้เบสอ่อนในการทำปฏิกิริยา โดยมักจะเป็นตัวทำละลาย	ต้องใช้เบสแก่ในการทำปฏิกิริยา

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ปฏิริยาการขจัดเป็นปฏิริยาที่เกิดควบคู่ไปกับปฏิริยาการแทนที่ ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ อาจเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิริยาใดปฏิริยาหนึ่ง หรืออาจเป็นสารผสม (mixture) ที่เกิดจากทั้งสองปฏิริยาก็ได้ ข้อสังเกตต่อไปนี้จะช่วยเป็นแนวทางในการทำนายผลิตภัณฑ์ที่อาจเกิดขึ้นในปฏิริยา

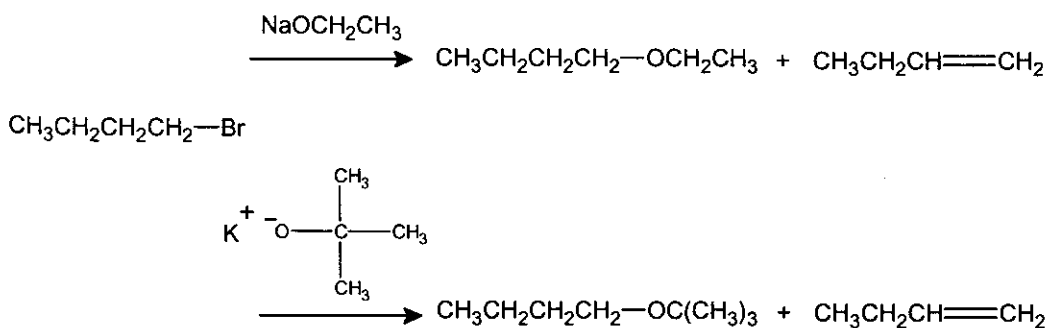
สำหรับอัลคิลเฮไลด์ชนิดตติยภูมิ ถ้าเป็นเบสที่ใช้เป็นเบสแรง หรือนิวคลีโอไฟล์ที่แรง จะเกิดปฏิริยาตามกลไก E2 และถ้าเป็นเบสอ่อน หรือนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน จะเกิดทั้ง S_N1 และ E1 โดยทั่วไป S_N1 จะเกิดมากกว่าที่สภาวะปกติ

ตัวอย่าง

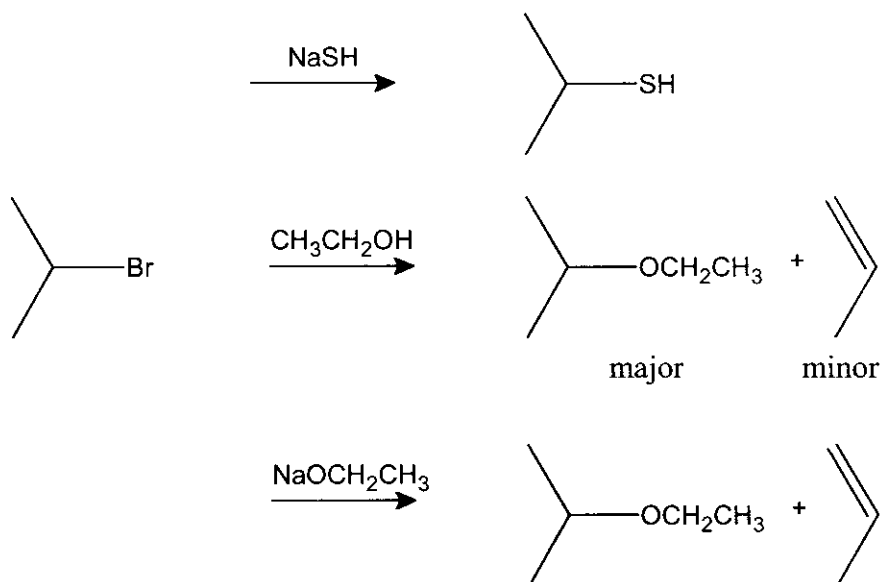


สำหรับอัลคิลเฮไลด์ชนิดปฐมภูมิ ถ้าเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรง มักจะเกิด S_N2 เป็นส่วนใหญ่ และถ้าเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่มีโมเลกุลมีกิ่งก้านสาขามาก เช่น (CH₃)₃COK (potassium tertiary butoxide) มักจะเกิด E2 เป็นส่วนใหญ่

ตัวอย่าง

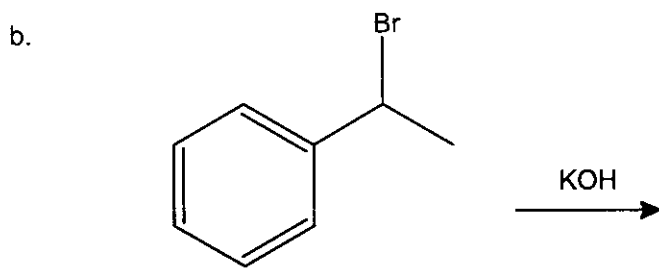
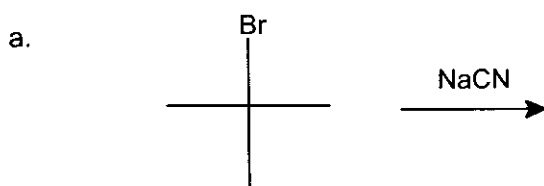


สำหรับสำหรับอัลคิลเฮไลด์ ชนิดทุติยภูมิ ถ้าใช้นิวคลีโอไฟล์ที่แรงแต่ไม่ใช่เบสที่แรง เช่น NaSH มักจะเกิด S_N2 เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าเป็นทั้งเบสที่แรงและนิวคลีโอไฟล์ที่แรง จะเกิดทั้ง S_N2 และ E2 และในกรณีเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน หรือเบสที่อ่อน จะเกิดทั้ง S_N1 และ E1
ตัวอย่าง



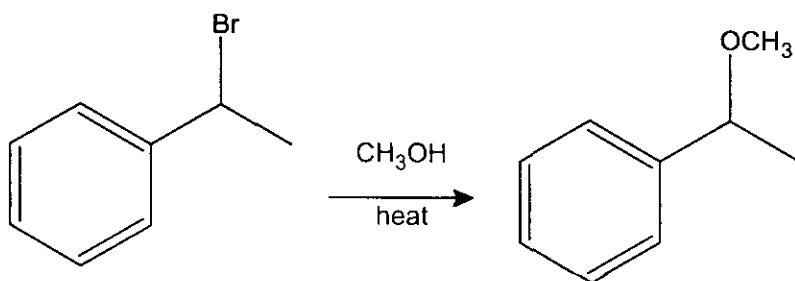
แบบฝึกหัดที่ 5.3

จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้พร้อมทั้งบอกกลไกในการเกิดปฏิกิริยา



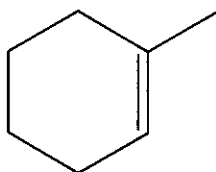
แบบฝึกหัดที่ 5.4

จงบอกกลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



แบบฝึกหัดที่ 5.5

จงบอกรีเอเจนต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้จาก 1-bromo-1-methyl cyclohexane



บทที่ 6

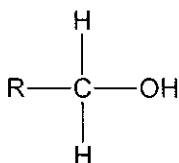
แอลกอฮอล์ ฟีนอล และอีเทอร์ (Alcohols Phenols and Ethers)

สารประกอบแอลกอฮอล์ (alcohols) มีสูตรทั่วไปคือ R-OH ส่วนฟีนอล (phenols) คือสารประกอบแอโรแมติกแอลกอฮอล์ จะมีสูตรทั่วไปคือ Ph-OH ส่วนสารประกอบอีเทอร์ (ethers) นั้น จะมีสูตรทั่วไปคือ R-O-R ในบทนี้จะกล่าวถึงสารประกอบแต่ละชนิดในแง่ของการเรียกชื่อ คุณสมบัติทางกายภาพ และปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง

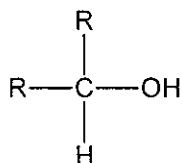
6.1. แอลกอฮอล์และฟีนอล (Alcohols and Phenols)

แอลกอฮอล์เป็นสารประกอบที่พบอยู่ในชีวิตประจำวัน ทั้งในอาหาร เครื่องดื่ม เครื่องสำอาง และทางการแพทย์ เป็นต้น สารประกอบแอลกอฮอล์จัดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญหมู่หนึ่ง แอลกอฮอล์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ตามจำนวนหมู่อัลซิลที่มาเกาะอยู่ ดังนี้

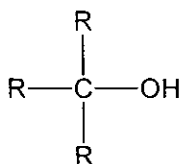
1. ชนิดปฐมภูมิ (Primary, 1°)



2. ชนิดทุติยภูมิ (Secondary, 2°)



3. ชนิดตติยภูมิ (Tertiary, 3°)

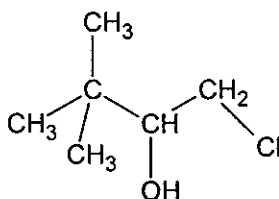


6.1.1 การเรียกชื่อสารประกอบแอลกอฮอล์และฟีนอล (Nomenclature of Alcohols and Phenols)

1. การเรียกชื่อสารประกอบแอลกอฮอล์

การเรียกชื่อแอลกอฮอล์นั้น สามารถเรียกได้ 2 วิธี ทั้งตามกฎของ IUPAC และการเรียกชื่อสามัญ (common name) สำหรับการเรียกชื่อตามกฎของ IUPAC จะเรียกตามชื่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่จะตัด e ออก แล้วลงท้ายด้วย -ol ในโซ่หลักให้นับตำแหน่งจากปลายที่ทำให้หมู่ -OH เป็นตัวเลขต่ำที่สุด และต้องบอกตำแหน่งของหมู่ -OH ด้วย และหากมีหมู่แทนที่อื่น ๆ ให้บอกตำแหน่งของหมู่นั้น ๆ ด้วย และถ้ามี หมู่ -OH มากกว่า 1 หมู่ ให้เติม di, tri, tetra... นำหน้า -ol เช่น -diol

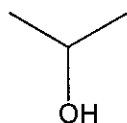
ตัวอย่าง



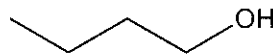
1-chloro-3,3-dimethyl-2-butanol

ส่วนการเรียกชื่อสามัญของสารประกอบแอลกอฮอล์ จะเรียกชื่อของหมู่อัลคิลก่อน แล้วตามด้วย alcohol เช่น CH_3OH = methyl alcohol

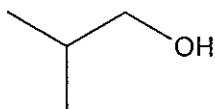
ตัวอย่าง (ชื่อสามัญจะอยู่ในวงเล็บ)



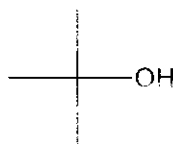
2-propanol
(isopropyl alcohol)



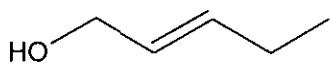
1-butanol
(n-butyl alcohol)



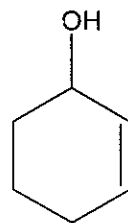
2-methyl-1-propanol
(isobutyl alcohol)



2-methyl-2-propanol
(tert-butyl alcohol)



trans-2-penten-1-ol

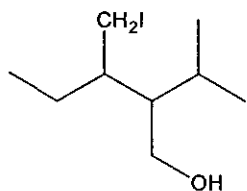


2-cyclohexen-1-ol

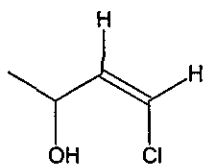
แบบฝึกหัดที่ 6.1

จงเรียกชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามกฎของ IUPAC

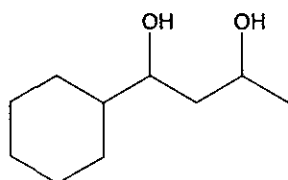
a.



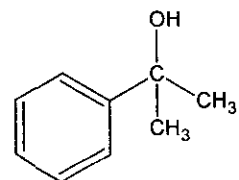
b.



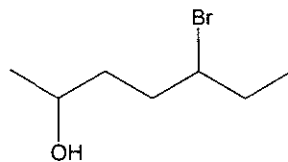
c.



d.

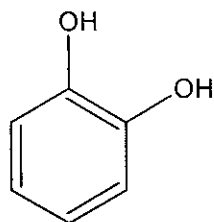


e.

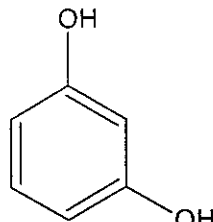


2. การเรียกชื่อสารประกอบฟีนอล (Nomenclature of Phenols)

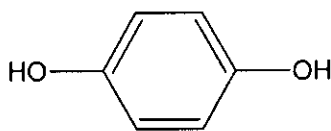
สารประกอบฟีนอล จะเรียกโดยลงท้ายด้วย phenol หากมีหมู่แทนที่อื่นอยู่บนวงเบนซีนด้วย จะนับคาร์บอนที่มี -OH เกาะอยู่เป็นตำแหน่งที่ 1 ตัวอย่าง (ชื่อสามัญจะเขียนอยู่ในวงเล็บ)



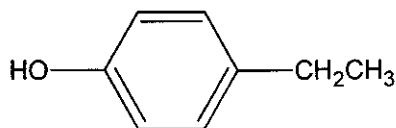
1,2-benzenediol
(catechol)



1,3-benzenediol
(resorcinol)



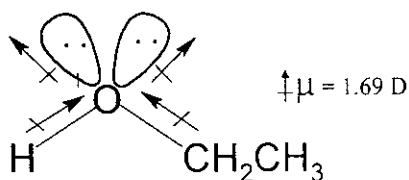
1,4-benzenediol
(hydroquinone)



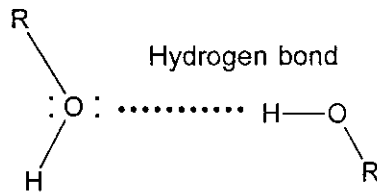
4-ethylphenol
(p-ethylphenol)

6.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบแอลกอฮอล์และฟีนอล (Physical Properties of Alcohols and Phenols)

สารประกอบแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 12 อะตอมจะมีสถานะเป็นของเหลว และ เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่มีขั้วดังภาพ

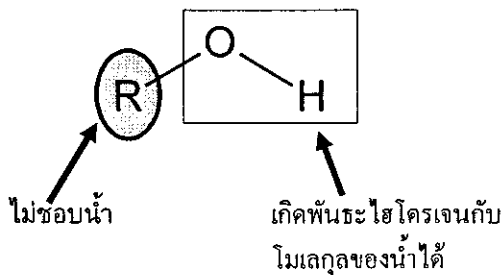


จุดเดือดจะสูงกว่าสารประกอบอัลเคน เช่น ethanol มีจุดเดือดที่ 78°C ในขณะที่ propane มีจุดเดือด -42°C เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจาก แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแอลกอฮอล์คือ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond)



สำหรับคุณสมบัติการละลายนั้น ในโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะมีส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic)

ได้แก่ หมู่ $-\text{OH}$ และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ได้แก่ หมู่ R - การละลายของแอลกอฮอล์ในน้ำจะลดลงตามจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น แต่ทั้งนี้จะขึ้นกับรูปร่างของโมเลกุลด้วย เช่น *t*-butyl alcohol ละลายน้ำได้ดีมาก เนื่องจากโมเลกุลมีรูปร่างเป็นทรงกลม (compact spherical shape) ส่วน Phenol ละลายน้ำได้ ด้วยเหตุผลเช่นเดียวกับ *t*-butyl alcohol และยังมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกับโมเลกุลของน้ำ



แบบฝึกหัดที่ 6.2

สารประกอบใดในแต่ละคู่ต่อไปนี้ ที่ละลายน้ำได้ดีกว่ากัน และเพราะเหตุใด

- 1-hexanol and cyclohexanol
- 3-ethyl-3-hexanol and 2-octanol
- 1-heptanol and 4-methylphenol
- 2-hexanol and cyclooctane-1,4-diol

6.1.3 แอลกอฮอล์ที่ควรรู้จัก

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วว่า แอลกอฮอล์ เป็นกลุ่มของสารประกอบที่มีประโยชน์ซึ่งได้นำมาใช้ในชีวิตประจำวันหลายชนิด แอลกอฮอล์ที่สำคัญ ได้แก่ methanol (wood alcohol) ใช้เป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม formaldehyde หรือใช้เป็นส่วนผสมใน

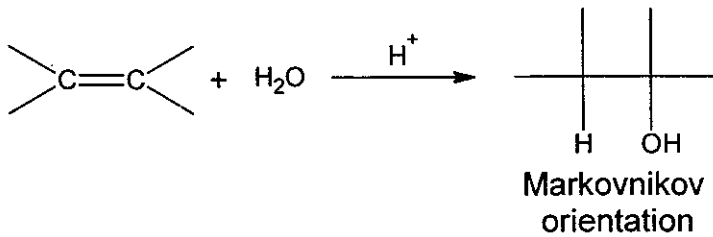
เชื้อเพลิงสำหรับรถแข่ง เป็นสารประกอบที่มีอันตรายหากรับประทาน สามารถทำให้ตาบอด หรืออาจถึงขั้นเสียชีวิตได้ สำหรับ ethanol นั้น จะอยู่ในเครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์ นอกจากนั้นยังใช้เป็นตัวทำละลายที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย และใช้ในการเตรียมสารอินทรีย์อื่น ๆ ส่วน 2-propanol (isopropyl alcohol) คือ แอลกอฮอล์ล้างแผล และ 1,2-ethanediol (ethylene glycol) ใช้เป็น antifreeze ในเครื่องยนต์ และตัวอย่างทำยาสูด 1,2,3-propanetriol (glycerol) นั้นจะใช้ในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง และน้ำมันหล่อลื่น เป็นต้น

6.1.4 การเตรียมสารประกอบแอลกอฮอล์ (Preparation of Alcohols)

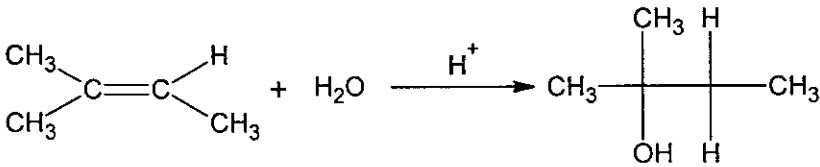
สารประกอบแอลกอฮอล์สามารถเตรียมได้จากสารประกอบหลายชนิด เช่น จากอัลคีน แอลดีไฮด์ และคีโตน รวมทั้งสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์อีกด้วย

1. ปฏิกริยาการเติมน้ำให้กับอัลคีน (Acid-Catalyzed Hydration)

ในปฏิกริยานี้ จะต้องมีกรด (H^+) เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งกรดที่นิยมใช้ เช่น H_2SO_4 และกรดแก่อื่น ๆ

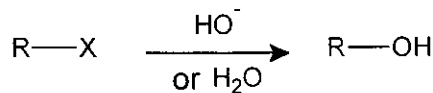


ตัวอย่าง

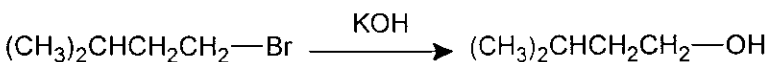


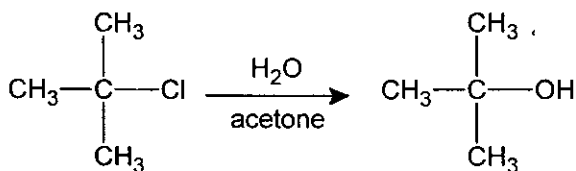
2. ปฏิกริยาการแทนที่สารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Substitution of Alkyl Halides)

ปฏิกริยาการแทนที่ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ นั้น จะเกิดผ่านกลไก S_N1 หรือ S_N2 จะขึ้นกับสารตั้งต้น และนิวคลีโอไฟล์ที่ใช้ตั้งที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 5



ตัวอย่าง

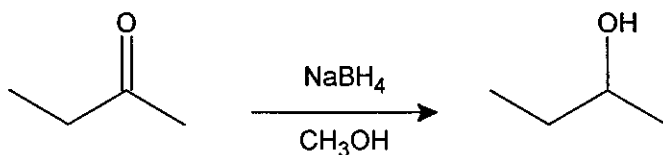
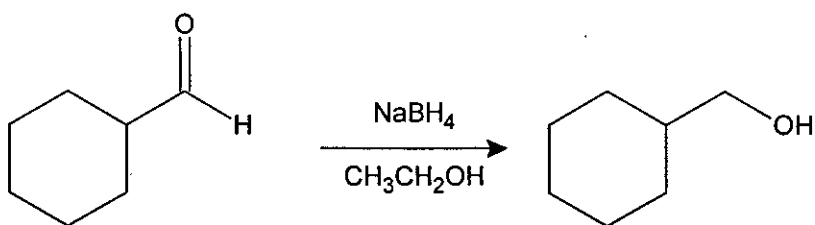




3. ปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบแอลดีไฮด์ และคีโตน (Reduction of Aldehydes and Ketones)

สารประกอบแอลดีไฮด์เมื่อถูกรีดิวซ์ (สัญลักษณ์ที่ใช้คือ [H]) จะได้แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และคีโตน เมื่อถูกรีดิวซ์จะได้ชนิดทุติยภูมิ ซึ่งรีเอเจนต์ที่นิยมใช้คือ NaBH_4 (sodium borohydride)

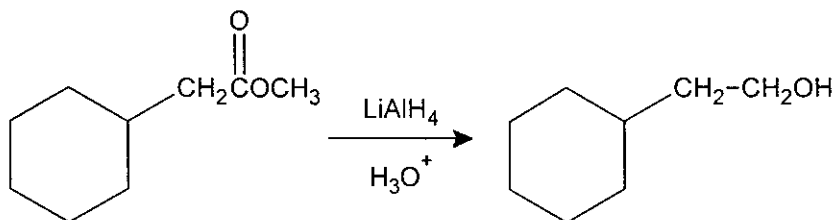
ตัวอย่าง

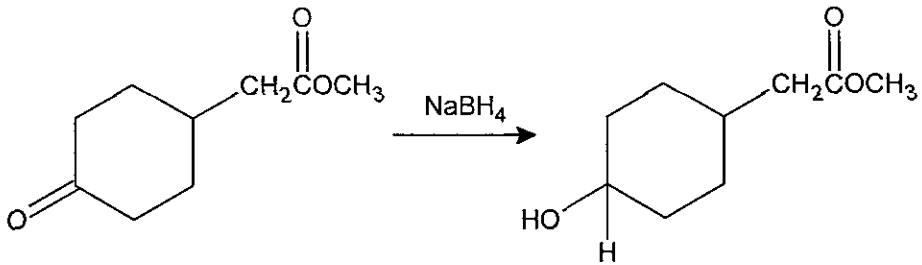
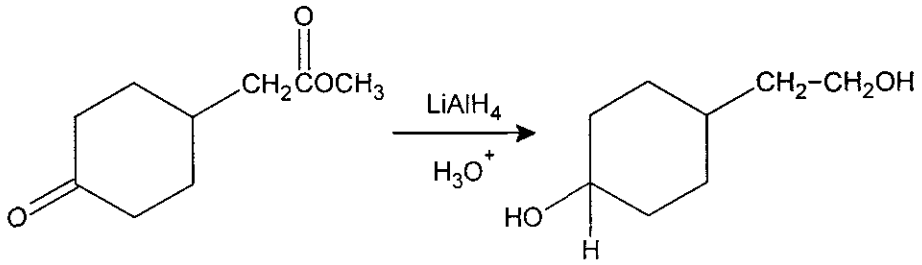


4. ปฏิกริยารีดักชันของกรดคาร์บอกซิลิก และเอสเทอร์ (Reduction of Carboxylic Acids and Esters)

กรดคาร์บอกซิลิกและเอสเทอร์ เมื่อถูกรีดิวซ์จะให้แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ ตัวรีดิวซ์ที่ใช้คือ LiAlH_4 (Lithium aluminum hydride หรือ LAH)

ตัวอย่าง





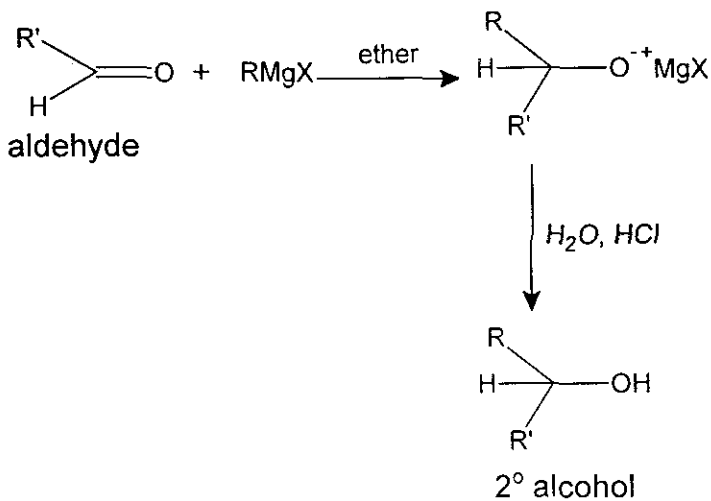
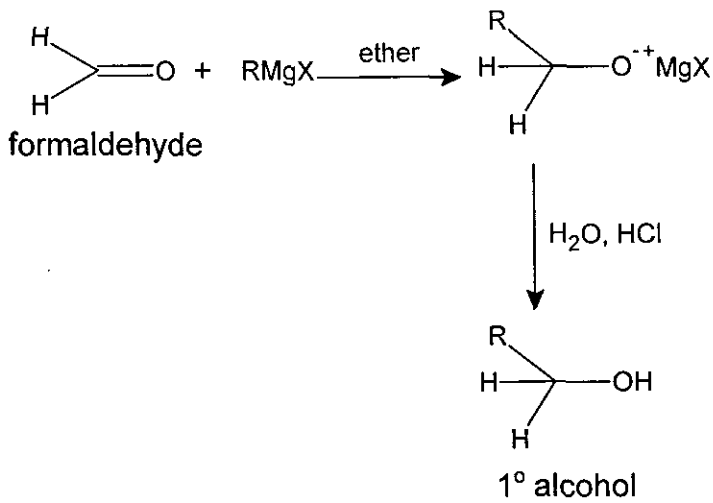
สรุปปฏิกิริยารีดักชัน

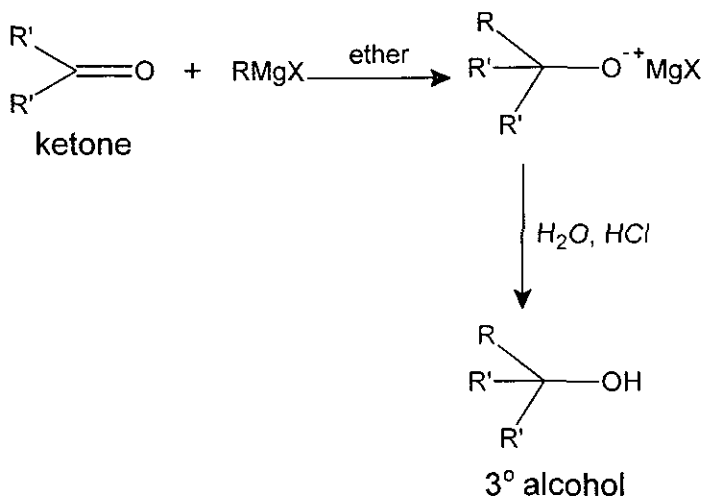
	Reagents	
	NaBH_4	LiAlH_4
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	no reaction	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{C}=\text{C}$	no reaction	no reaction

5. ปฏิกิริยาการเติมกรีนยาร์รีเอเจนต์ที่หมู่คาร์บอนิล (Additions of Grignard Reagent to Carbonyl)

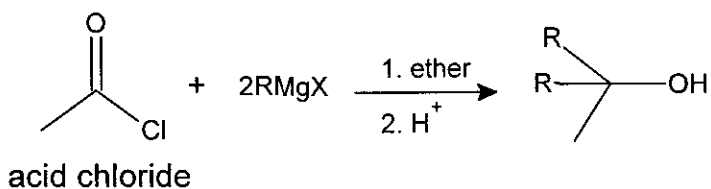
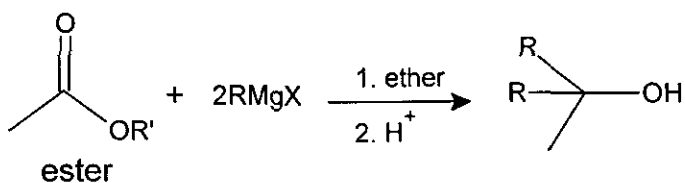
เมื่อเติมกรีนยาร์รีเอเจนต์ ลงไปที่หมู่คาร์บอนิลของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ คือ ถ้าเติมลงไปที่หมู่คาร์บอนิลของ formaldehyde จะได้แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ ส่วนสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่นๆ จะได้แอลกอฮอล์ชนิดทุติย-ภูมิ และหากเติมลงไปที่หมู่คาร์บอนิลของคีโตน จะได้สารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ

ตัวอย่าง



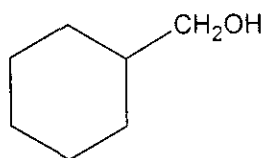


นอกจากนี้กรีนาร์รีเอเจนต์ ยังทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์ และแอซิดคลอไรด์ได้ สารประกอบแอลกอฮอล์เช่นกัน



แบบฝึกหัดที่ 6.3

จงเขียนวิธีสังเคราะห์สารประกอบต่อไปนี้ จาก formaldehyde

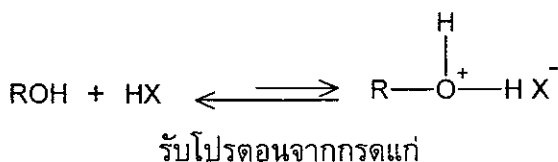
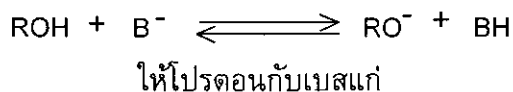


6.1.5 ปฏิกิริยาของสารประกอบแอลกอฮอล์ (Reaction of Alcohols)

สารประกอบแอลกอฮอล์สามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลายชนิด ได้แก่ ปฏิกิริยากับเบส ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (Dehydration) ให้ได้สารประกอบอัลคีน ปฏิกิริยาการแทนที่เพื่อเปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นอัลคิลเฮไลด์ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1. ปฏิกริยากับเบส (Reactions with Bases)

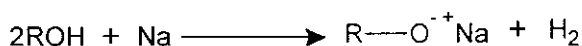
แอลกอฮอล์แสดงคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อน โดยสามารถให้โปรตอนกับเบสแก่ และสามารถรับโปรตอนจากกรดแก่



ตารางแสดงค่า pKa ของแอลกอฮอล์เทียบกับ HCl และ น้ำ

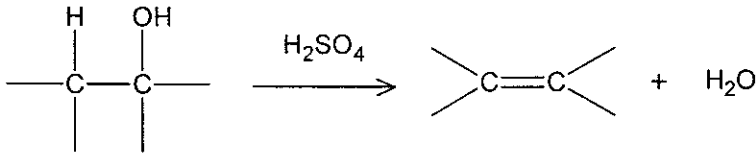
แอลกอฮอล์หรือฟีนอล	pKa
(CH ₃) ₃ COH	18.00
CH ₃ CH ₂ OH	16.00
H ₂ O	15.74
CH ₃ OH	15.54
p-Methylphenol	10.26
Phenol	10.00
p-Bromophenol	9.35
p-Nitrophenol	7.15
HCl	-7.00

เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกริยากับเบส เช่น โลหะ Na หรือ K หรือ เบสแก่ เช่น NaH (sodium hydride) หรือ RLi (alkyl lithium) จะได้เป็น เกลืออัลคอกไซด์ (alkoxide) ซึ่งจะเรียกชื่อของโลหะก่อน แล้วจึงตามด้วย alkoxide

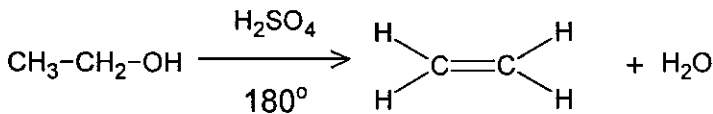
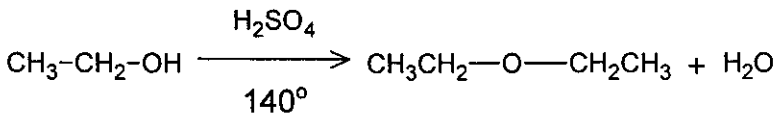
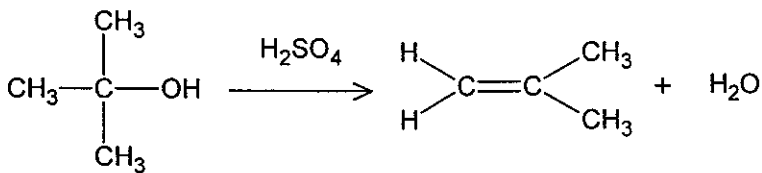


2. ปฏิริยาการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ (Dehydration)

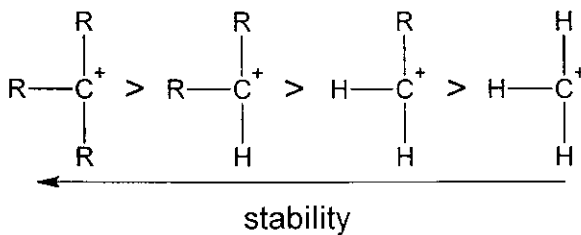
แอลกอฮอล์ทำปฏิริยากับกรดเข้มข้นเช่น H_2SO_4 ได้ สารประกอบอัลคีน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นไปตามกฎของ Saytseff



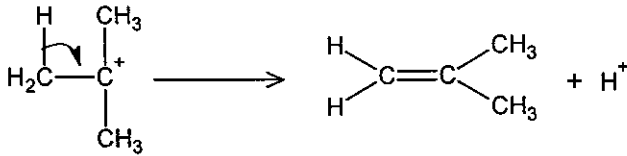
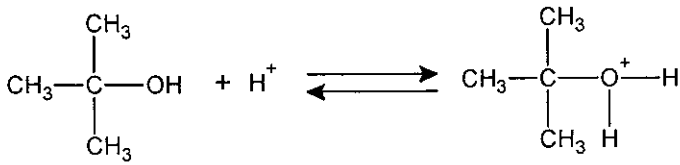
ปฏิริยาจะเกิดได้ง่ายกับแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ และเกิดได้ยากกับแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ ซึ่งจะ ต้องทำปฏิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C และยังสามารถได้อีเทอร์เป็น by-product อีกด้วย



ทั้งนี้เนื่องมาจาก กลไกการเกิดปฏิริยาจะเป็นชนิด E1 ซึ่งมีคาร์โบแคทไอออนเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 5 คาร์โบแคทไอออนที่เสถียรมากกว่า จะทำให้ ปฏิริยาเกิดได้ดีกว่า

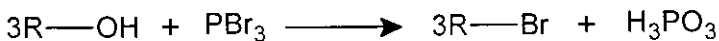
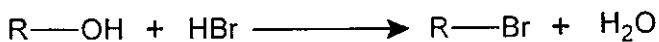
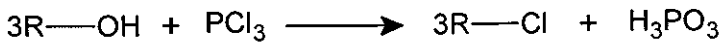
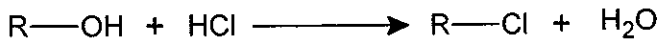


กลไกในการเกิดปฏิกิริยา

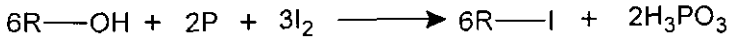


3. ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นอัลคิลเฮไลด์

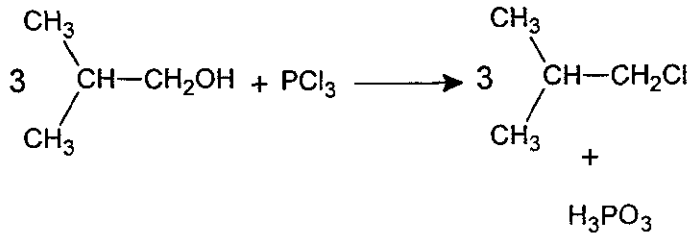
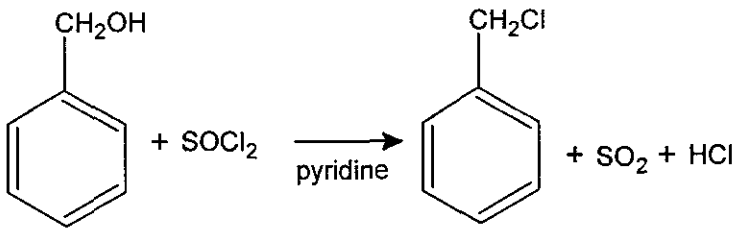
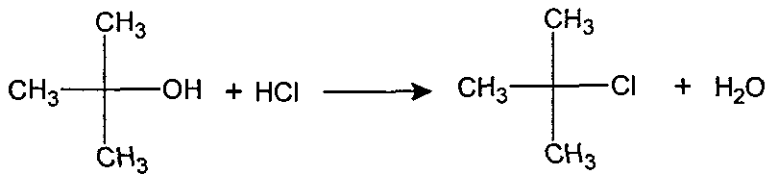
การเปลี่ยนแอลกอฮอล์ให้เป็นอัลคิลเฮไลด์ สามารถทำได้โดยใช้รีเอเจนต์ เช่น HX หรือ PX_3 เมื่อ X คือ Cl หรือ Br และอาจใช้ thionyl chloride (SOCl_2)



สำหรับการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ ให้เป็นอัลคิลไอโอไดด์ (RI) จะใช้รีเอเจนต์คือ I_2 ที่มี phosphorus (P) อยู่ด้วย

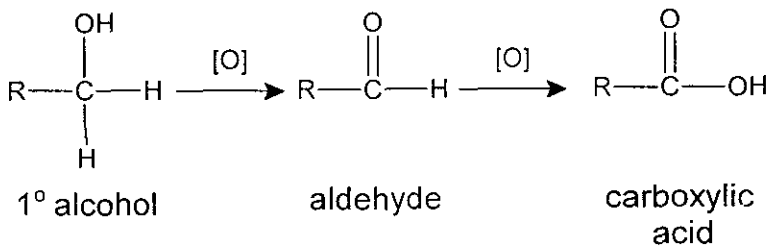


ตัวอย่าง

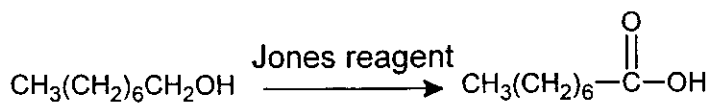
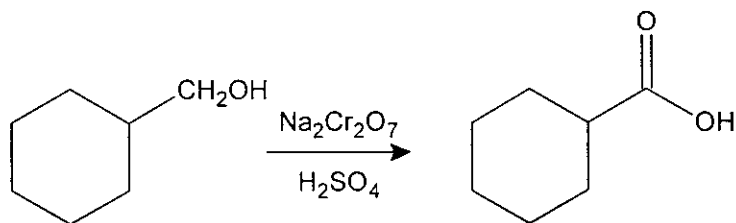


5. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์ (Oxidation of Alcohols)

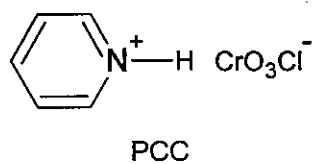
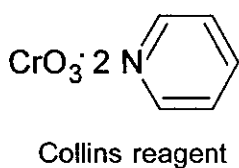
ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดกับแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิและชนิดทุติยภูมิเท่านั้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ สารประกอบแอลดีไฮด์ คีโตน หรือ กรดคาร์บอกซิลิก สัญลักษณ์ที่ใช้แทนการออกซิเดชันคือ [O] ตัวอย่างออกซิไดซ์ ได้แก่ Jones reagent (CrO_3 , H^+ ใน acetone) และ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลายกรด H_2SO_4



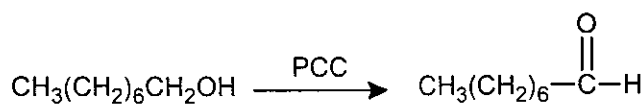
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ มักจะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์
ตัวอย่าง



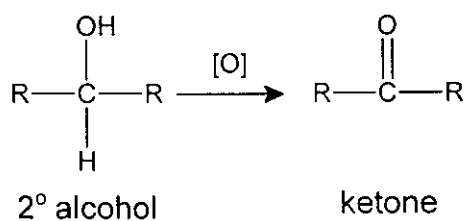
แต่หากต้องการได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลดีไฮด์ จะต้องใช้ตัวออกซิไดซ์ที่อ่อนกว่า ได้แก่ Collins reagent (Chromium trioxide pyridine complex) และ Pyridinium chlorochromate (PCC)



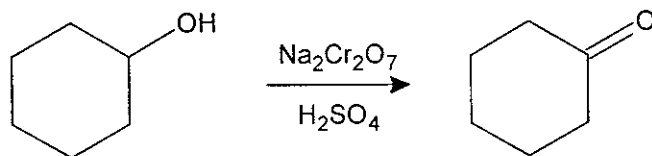
ตัวอย่าง



ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมินั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ คีโตน ตามสมการ

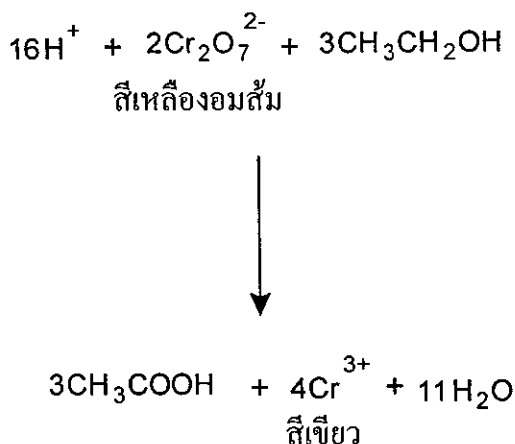


ตัวอย่าง



ประโยชน์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์

ตัวอย่างการนำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์ ไปใช้คือ ในเครื่องมือ Breathalyzer ซึ่งใช้ตรวจวัดปริมาณแอลกอฮอล์ในเลือดสำหรับผู้ขับขี่รถยนต์บนท้องถนน ตามสมการ



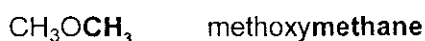
โดยความเข้มสีเขียวของ Cr^{3+} ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา จะเป็นสัดส่วนกับปริมาณของ ethanol ที่เกิดปฏิกิริยา

6.2 สารประกอบอีเทอร์ (Ethers)

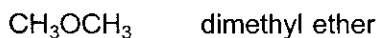
สารประกอบอีเทอร์ มีสูตรทั่วไปคือ $\text{R-O-R}'$ ถ้า R เหมือนกับ R' จะเรียกว่า symmetrical ethers แต่ถ้า R ไม่เหมือนกับ R' เรียกว่า unsymmetrical ethers

6.2.1 การเรียกชื่อสารประกอบอีเทอร์ (Nomenclature of Ethers)

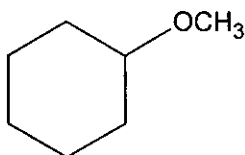
การเรียกชื่อตามกฎของ IUPAC จะเรียกชื่อในรูปแบบของ alkoxy alkane โดยหมู่อัลคิลที่มีจำนวนคาร์บอนมากกว่าหรือโครงสร้างซับซ้อนกว่าเป็นชื่อลงท้าย เช่น



ส่วนการเรียกชื่อสามัญ จะเรียกในรูปแบบ alkyl alkyl ether ซึ่งเป็นวิธีการเรียกที่นิยมใช้กันมากกว่า โดยจะเรียงชื่อหมู่อัลคิลตามลำดับตัวอักษร แล้วลงท้ายด้วย ether เช่น

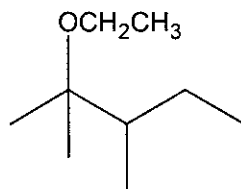


ตัวอย่าง (ชื่อสามัญจะอยู่ในวงเล็บ)

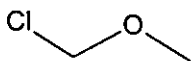


methoxycyclohexane

(cyclohexyl methyl ether)

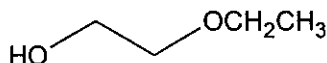


2-ethoxy-2,3-dimethylpentane



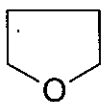
chloromethoxymethane

(chloromethyl methyl ether)

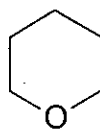


2-ethoxyethanol

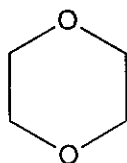
สำหรับสารประกอบอีเทอร์ที่เป็นวง (cyclic ethers) จะนิยมเรียกชื่อสามัญ เช่น



tetrahydrofuran
THF



tetrahydropyran



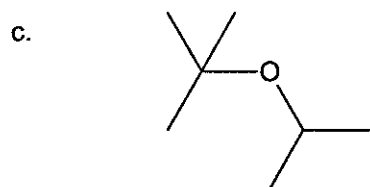
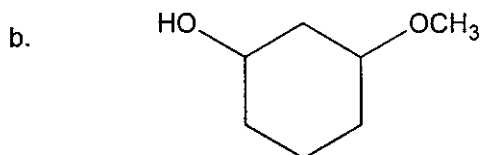
1,4-dioxane



ethylene oxide
oxirane

แบบฝึกหัดที่ 6.5

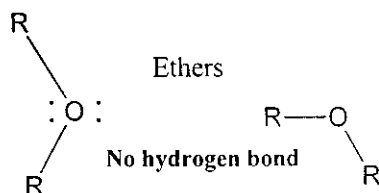
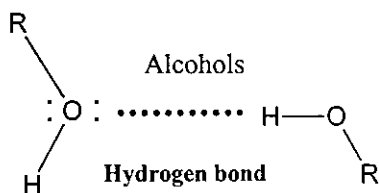
จงเรียกชื่อตาม IUPAC และชื่อสามัญ ของสารประกอบอีเทอร์ต่อไปนี้



6.2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอีเทอร์ (Physical Properties of Ethers)

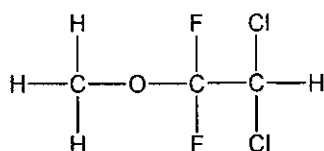
อีเทอร์เป็นสารประกอบมีขั้วน้อยกว่าแอลกอฮอล์ จุดเดือดของอีเทอร์จะต่ำกว่าแอลกอฮอล์มาก เนื่องจากไม่มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล เช่น

1-propanol (MW=60)	มีจุดเดือด	78 °C
methoxyethane (MW=60)	มีจุดเดือด	7.9 °C
butane (MW=58)	มีจุดเดือด	-0.5 °C

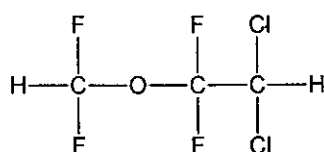


6.2.3 สารประกอบอีเทอร์ที่ควรรู้จัก

สารประกอบอีเทอร์ได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมาย ซึ่งอีเทอร์ที่ควรรู้จัก เช่น diethyl ether หรือ ethyl ether เป็นของเหลวที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย และไวไฟ มักจะใช้เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาอินทรีย์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นยาชา (anesthetic) เพื่อลดอาการเจ็บปวด โดยเฉพาะในการผ่าตัด ส่วนสารประกอบ halogenated ethers เช่น penthrane และ enthrane นั้นจะไม่ไวไฟเท่า diethyl ether สามารถใช้เป็นยาชาได้เช่นเดียวกัน



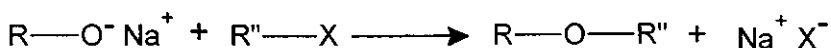
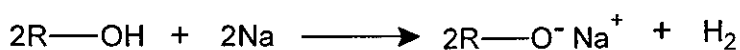
Penthrane



Enthrane

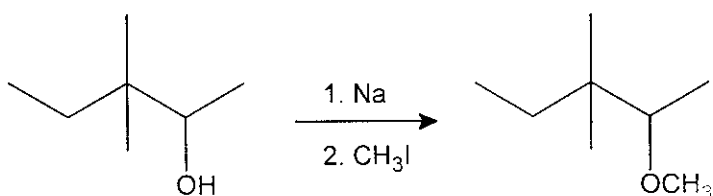
6.2.4 การเตรียมสารประกอบอีเทอร์ (Preparation of Ethers)

สารประกอบอีเทอร์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์ แต่วิธีที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์อีเทอร์ คือ Williamson Ether Synthesis ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน



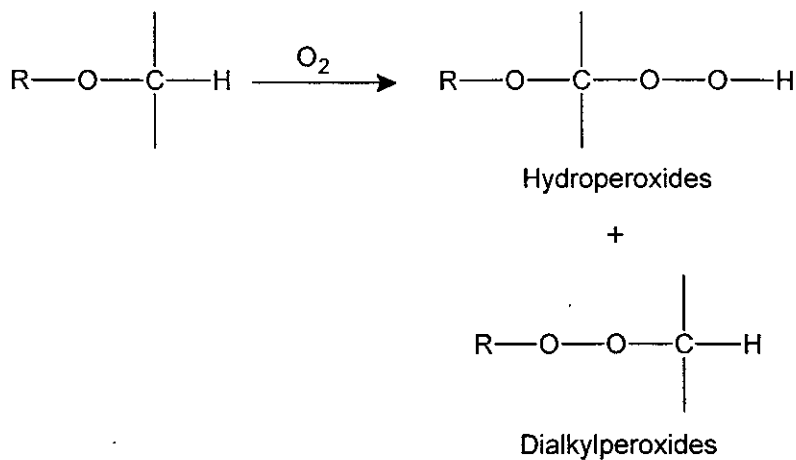
เนื่องจากการแทนที่ของสารประกอบอัลคิลเฮไลด์นั้น จะเกิดผ่านกลไก $\text{S}_{\text{N}}2$ ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดได้ดี หากสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ที่ใช้เป็นชนิดปฐมภูมิ

ตัวอย่าง



6.2.5 ปฏิกิริยาของสารประกอบอีเทอร์ (Reaction of Ethers)

ปฏิกิริยาที่สำคัญของสารประกอบอีเทอร์คือ ปฏิกิริยา Autooxidation ซึ่งจะได้สารประกอบประเภทเพอร์ออกไซด์ เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถระเบิดได้ ดังนั้นสารประกอบอีเทอร์ที่เปิดขวดทิ้งไว้ เป็นเวลานาน จึงต้องมีการทดสอบว่ามีประเภทเพอร์ออกไซด์หรือไม่ ก่อนนำมาใช้งานอีกครั้ง



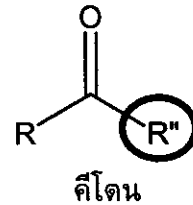
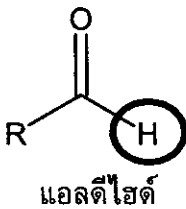
บทที่ 7

แอลดีไฮด์และคีโตน (Aldehydes and Ketones)

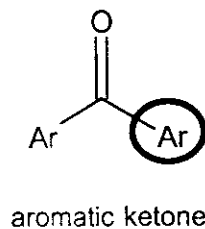
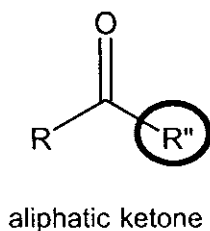
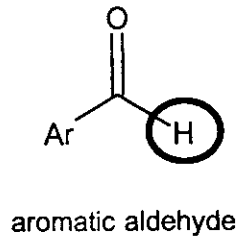
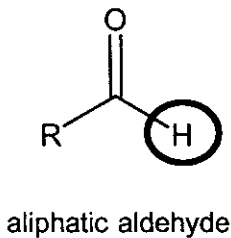
สารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehydes) และคีโตน (ketones) อาจเรียกรวมกันได้ว่า สารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compounds) ซึ่งคือ สารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล



โดยที่แอลดีไฮด์นั้นจะต่างกับคีโตน ตรงที่มีแขนข้างหนึ่งของคาร์บอนิลคาร์บอน จะต่อกับไฮโดรเจน ส่วนคีโตนนั้น แขนทั้งสองข้างของคาร์บอนิลคาร์บอนจะต่อกับคาร์บอนทั้งคู่



สารประกอบแอลดีไฮด์ อาจแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ อะลิฟาติก (aliphatic) และแอโรมาติก (aromatic) แอลดีไฮด์ เช่นเดียวกับกับกรณีของคีโตน

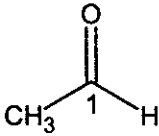


7.1. การเรียกชื่อสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน (Nomenclature of Aldehydes and Ketones)

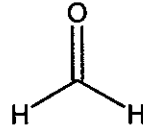
7.1.1. การเรียกชื่อสารประกอบแอลดีไฮด์

ตามระบบ IUPAC การเรียกชื่อสารประกอบแอลดีไฮด์จะกำหนดให้ แอลดีไฮด์คาร์บอนจะเป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ ซึ่งจะเรียกชื่อตามจำนวนคาร์บอนในโซ่หลักคล้ายกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่จะตัด e ออก แล้วลงท้ายด้วย -al

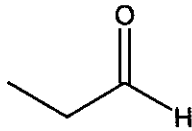
ส่วนการเรียกชื่อสามัญ (common name) ของแอลดีไฮด์นั้น จะนิยมเรียกในกรณีที่มีจำนวนคาร์บอนไม่มากนัก ชื่อสามัญของสารประกอบแอลดีไฮด์ จะมี prefix ที่เหมือนกับชื่อสามัญของสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก แต่คำลงท้ายจะเป็น -aldehyde ตัวอย่าง (ชื่อสามัญจะอยู่ในวงเล็บ)



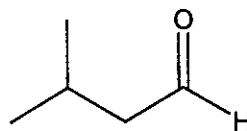
ethanal + al = ethanal
(acetaldehyde)



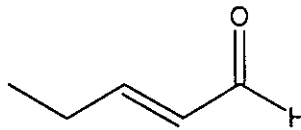
methanal
(formaldehyde)



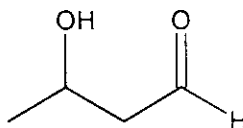
propanal
(propionaldehyde)



3-methylbutanal



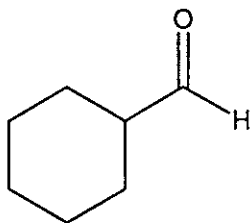
2-pentanal



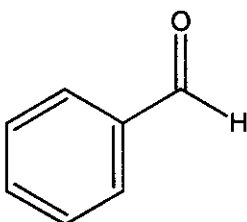
3-hydroxybutanal

หากหมู่แอลดีไฮด์ต่อกับสารประกอบที่เป็นวง จะเรียกชื่อสารประกอบที่เป็นวง แล้วตามด้วย
carbaldehyde

ตัวอย่าง



cyclohexanecarbaldehyde

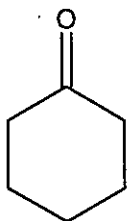


benzenecarbaldehyde
(benzaldehyde)

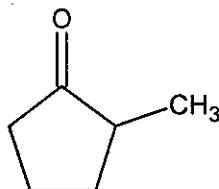
7.1.2. การเรียกชื่อสารประกอบคีโตน

การเรียกชื่อตาม IUPAC ของสารประกอบคีโตน จะเรียกตามจำนวนคาร์บอนในโซ่หลัก
แล้วลงท้ายด้วย -one ทั้งนี้ต้องบอกตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลด้วย

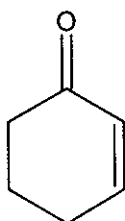
ตัวอย่าง



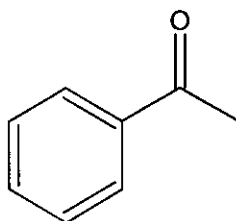
cyclohexanone



2-methylcyclopentanone



2-cyclohexenone



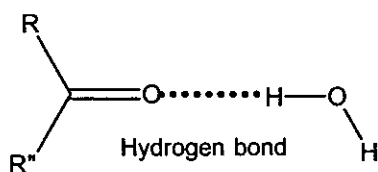
acetophenone
(methyl phenyl ketone)

7.2. คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน (Physical Properties of Aldehydes and Ketones)

สารประกอบแอลดีไฮด์ และคีโตนมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิด dipole-dipole แต่เนื่องจากไม่มี O-H bond จึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ จุดเดือดของสารประกอบแอลดีไฮด์ และคีโตนนี้ จะต่ำกว่าแอลกอฮอล์ แต่สูงกว่าอีเทอร์และอัลเคน เช่น

butane	มีจุดเดือด 0 °C
methoxyethane	มีจุดเดือด 8 °C
propanal	มีจุดเดือด 49 °C
acetone	มีจุดเดือด 56 °C
1-propanol	มีจุดเดือด 97 °C

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากหมู่ C=O สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ O-H ของน้ำ หรือแอลกอฮอล์ได้ ดังนั้นแอลดีไฮด์หรือคีโตน ที่มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 4 อะตอมจะละลายน้ำได้ดีมาก และการละลายน้ำจะลดลงเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มขึ้น

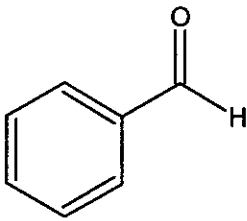


ตารางแสดงคุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตนบางชนิด

Formula	Name	mp (°C)	bp (°C)	Solubility in Water
HCHO	Formaldehyde	-92	-21	Very soluble
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	-125	21	∞
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	-81	49	Very soluble
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	Butanal	-99	76	Soluble
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanal	-91.5	102	Slightly soluble
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	Hexanal	-51	131	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CHO	Benzaldehyde	-26	178	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	Phenylacetaldehyde	33	193	Slightly soluble
CH ₃ COCH ₃	Acetone	-95	56.1	∞
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	Butanone	-86	79.6	Very soluble
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Pentanone	-78	102	Soluble
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	3-Pentanone	-39	102	Soluble
C ₆ H ₅ COCH ₃	Acetophenone	21	202	Insoluble
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	Benzophenone	48	306	Insoluble

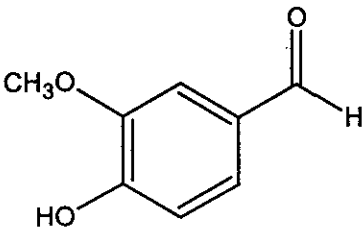
7.3. สารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตนที่ควรรู้จัก

สารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตนที่สำคัญ ได้แก่ formaldehyde ซึ่งเป็นแก๊สที่ละลายน้ำได้ดี สารละลาย 37% ในน้ำ จะเรียกว่า formalin ซึ่งใช้ในการดองซากสัตว์ไม่ให้น่าเปื่อย ส่วน acetaldehyde เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ethanol ในตับ สำหรับ acetone จะใช้เป็นตัวทำละลายที่มีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมเคมี นอกจากนั้นยังมีแอลดีไฮด์ และคีโตนที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและน้ำหอม เช่น



benzaldehyde

กลิ่นอัลมอนด์

4-hydroxy-3-methylbenzaldehyde
or
Vanillin

กลิ่นวานิลลา

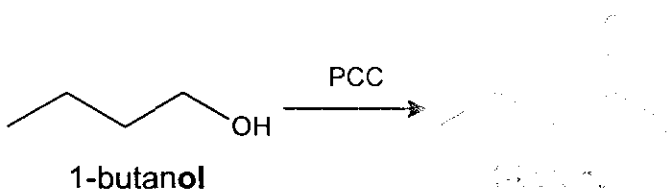
7.4. การเตรียมสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน (Preparation of Aldehydes and Ketones)

7.4.1. การเตรียมสารประกอบแอลดีไฮด์

สารประกอบแอลดีไฮด์ สามารถเตรียมได้จากการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (ozonolysis) ของอัลคีน

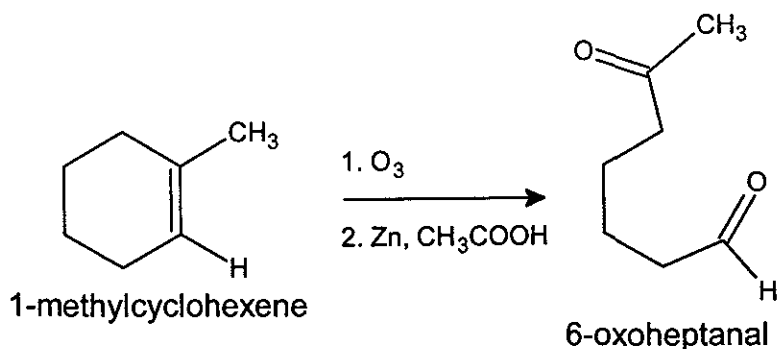
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (Oxidation of Primary Alcohols)

รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเปลี่ยนแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ เป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ ได้แก่ PCC ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 6 เรื่องปฏิกิริยาของสารประกอบแอลกอฮอล์ ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (Ozonolysis) ของสารประกอบอัลคีน

รีเอเจนต์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบอัลคีนให้เป็นแอลดีไฮด์ ได้แก่ O_3 ตามด้วยโลหะ Zn ในกรดอะซิติก (HOAc) เป็นต้น
ตัวอย่าง



แบบฝึกหัด 7.1

จงเติมรีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อไปนี้



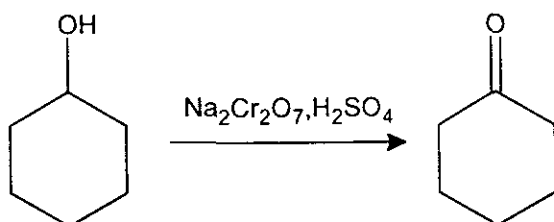
7.3.2. การเตรียมสารประกอบคีโตน

สารประกอบคีโตนสามารถเตรียมได้จาก การออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ ปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของอัลคีน และปฏิกิริยาการเติมน้ำของสารประกอบอัลไคน์

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ (Oxidation of Secondary Alcohols)

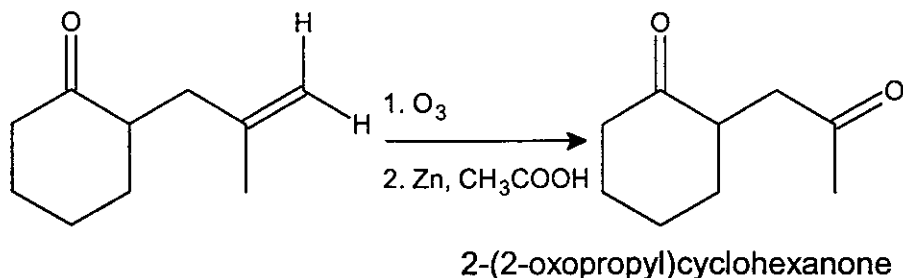
ตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ ให้เป็นคีโตน ได้แก่ $Na_2Cr_2O_7$ หรือ $K_2Cr_2O_7$ ใน H_2SO_4 เป็นต้น

ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (Ozonolysis) ของสารประกอบอัลคีน

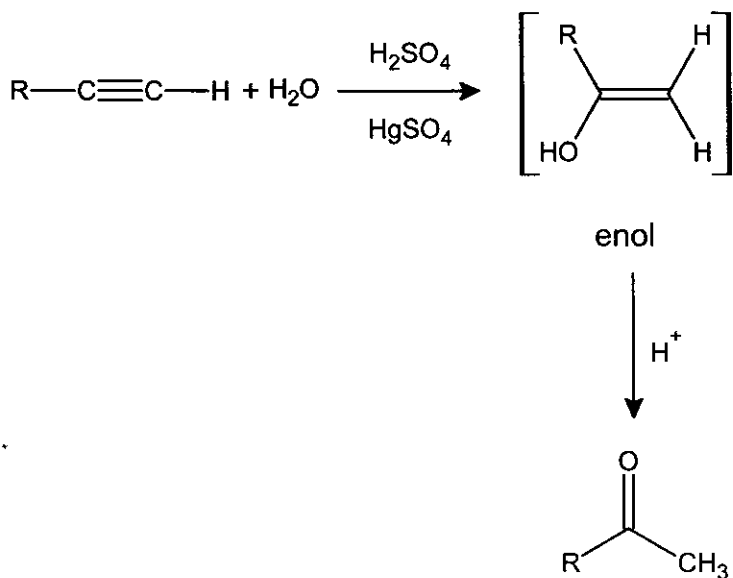
รีเอเจนต์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบอัลคีน ให้เป็นคีโตน จะเหมือนกับที่ใช้ในการเปลี่ยนให้เป็นแอลดีไฮด์ซึ่ง ได้แก่ O_3 ตามด้วย โลหะ Zn ในกรดอะซิติก (HOAc) เป็นต้น ตัวอย่าง



3. ปฏิกิริยาการเติมน้ำให้กับสารประกอบอัลไคน์ (Hydration of Alkynes)

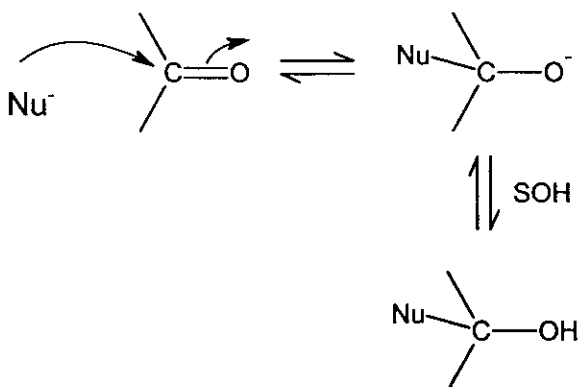
ปฏิกิริยานี้จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $HgSO_4$ ในปฏิกิริยาการเติมน้ำนี้ จะมีการจัดเรียงตัวตามกฎของ Markovnikov แล้วจะได้สารประกอบ enol ซึ่งจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ไปเป็นสารประกอบคีโตน เรียกว่า Keto-Enol Tautomerism

ตัวอย่าง



7.4. ปฏิกิริยาของสารประกอบแอลดีไฮด์ และคีโตน (Reaction of Aldehydes and Ketones)

ปฏิกิริยาของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ลงไปที่หมู่คาร์บอนิล ซึ่งมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วๆ ไปคือ

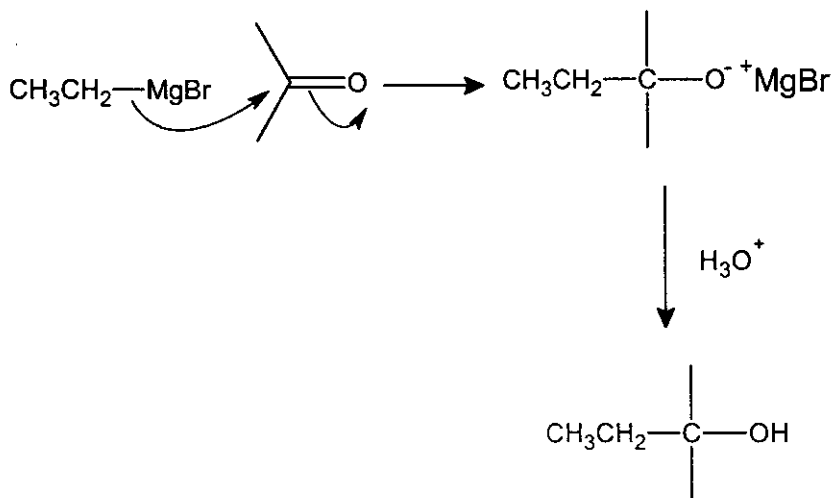


ปฏิกิริยาต่างๆ ของสารประกอบทั้งสองชนิด มีดังต่อไปนี้คือ

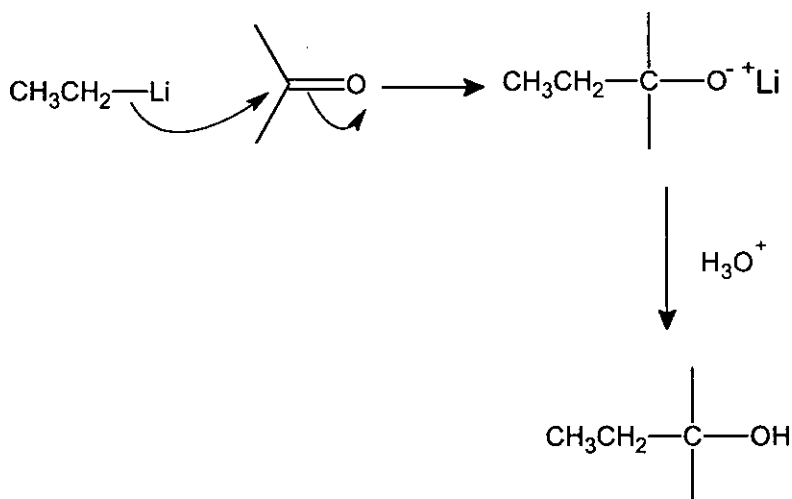
1. ปฏิกิริยากับออกาโนเมทัลลิก (Organometallic Reagents)

สารประกอบออกาโนเมทัลลิก ได้แก่ กรีนอาร์รีเอเจนต์ (Grignard Reagent) และสารประกอบ Organolithium (RLi) เป็นต้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 6 เรื่องการเตรียมสารประกอบแอลกอฮอล์ เมื่อ formaldehyde ทำปฏิกิริยากับกรีนอาร์รีเอเจนต์ จะได้แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ ส่วนสารประกอบแอลดีไฮด์อื่นๆ จะได้แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ และสำหรับคีโตนเมื่อทำปฏิกิริยาแล้วจะได้แอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ

ตัวอย่าง

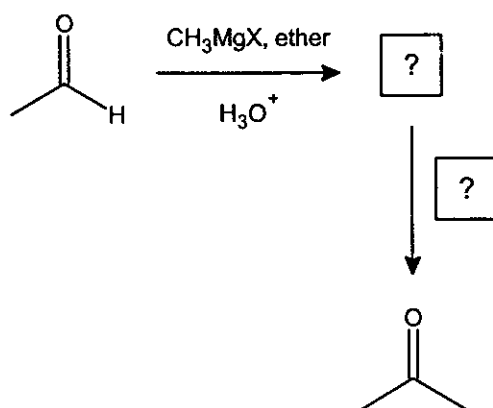


สำหรับการทำปฏิกิริยากับ Organolithium จะได้ผลเช่นเดียวกันกับกรีนอาร์รีเอเจนต์ ตัวอย่างเช่น



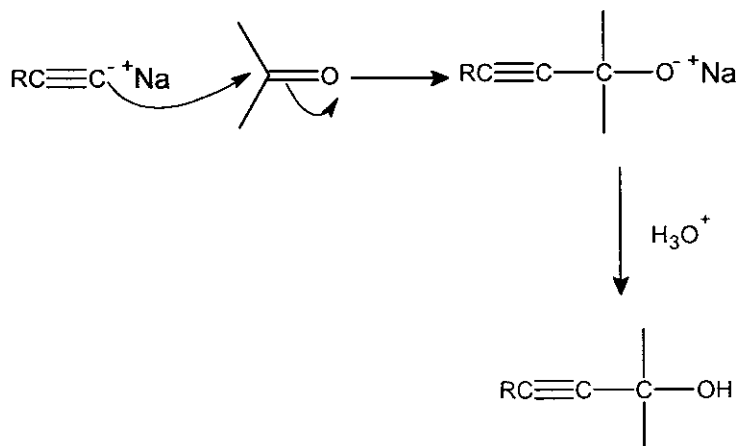
แบบฝึกหัดที่ 7.2

จงทำปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์



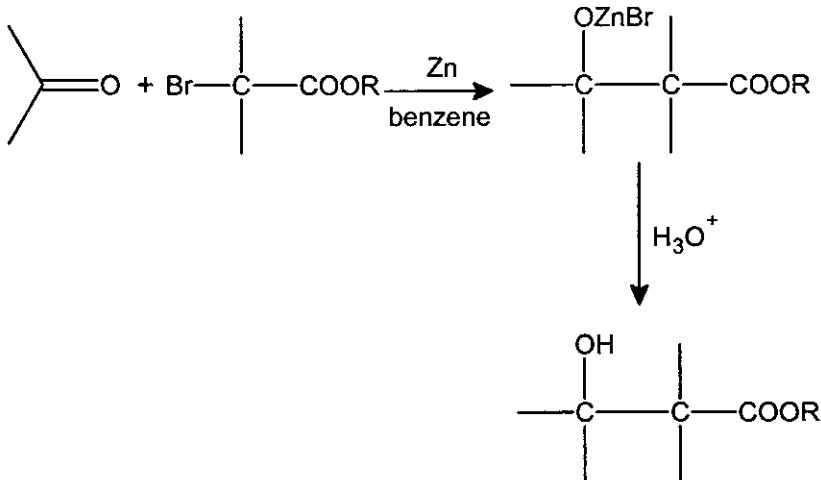
2. ปฏิกิริยากับ Sodium Alkynides

Sodium alkynides เกิดจากการที่สารประกอบอัลไคน์ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น sodium amide (NaNH_2) โดยที่ alkynides ไอออน จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าเติมที่หมู่คาร์บอนิล ตามสมการ



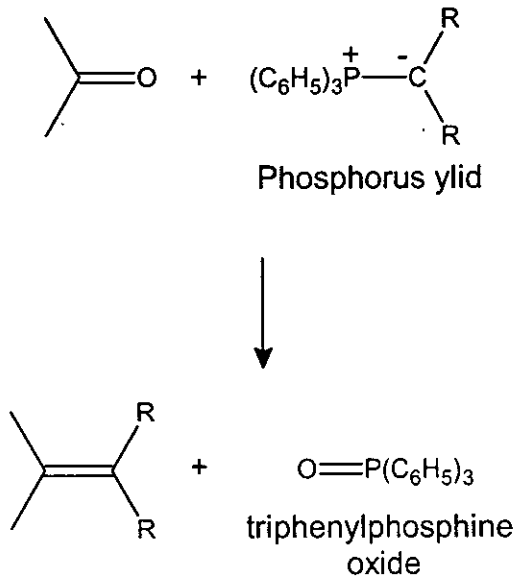
3. ปฏิกิริยา Reformatsky

ปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบ β -hydroxy ester โดยเฉพาะ ซึ่งรีเอเจนต์ที่ใช้คือ β -bromo ester และโลหะ Zn



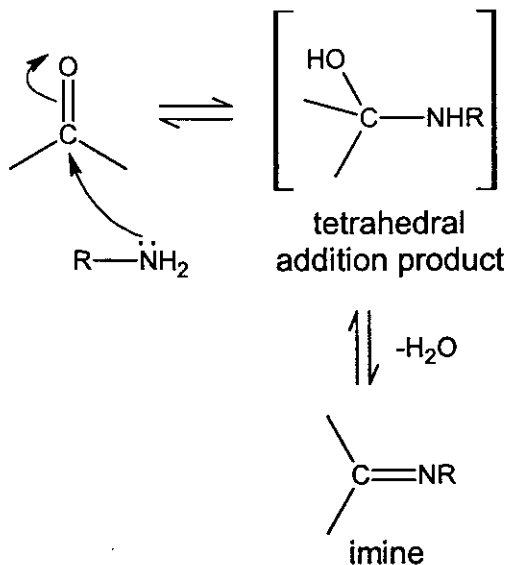
4. ปฏิกิริยา Wittig

ปฏิกิริยา Wittig นี้เป็นปฏิกิริยาที่มีประโยชน์มากในการเตรียมสารประกอบอัลคีนจากสารประกอบคาร์บอนิล ซึ่งตัวที่เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลจะเรียกว่า ylid (อ่านว่า อิลิด) ซึ่งเตรียมได้จาก triphenyl phosphine ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์

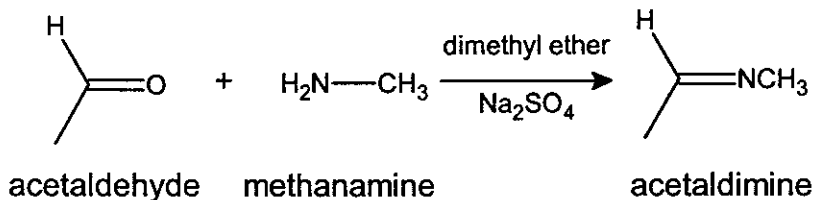


5. ปฏิกิริยากับสารประกอบอะมีน (Reaction with Amines)

เมื่อสารประกอบแอลดีไฮด์ และคีโตน ทำปฏิกิริยากับอะมีน จะได้ผลิตภัณฑ์ คือ imines ($R-C=NR$) ตามสมการ



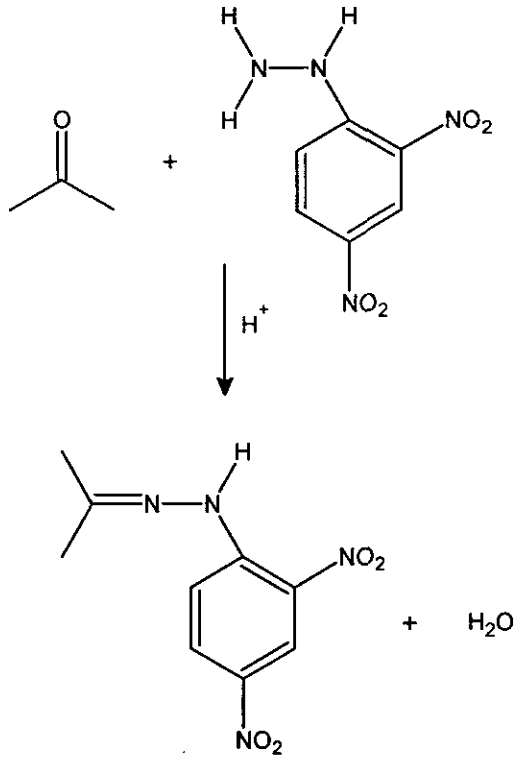
ตัวอย่าง



6. ปฏิกิริยากับสารประกอบไฮดราซีน (Reaction with Hydrazines)

สารประกอบไฮดราซีน มีสูตรทั่วไปคือ H_2N-NH_2 เมื่อทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตน จะให้ผลิตภัณฑ์คือ Hydrazone ส่วนสารประกอบฟีนิลไฮดราซีน (phenyl hydrazine) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ $H_2N-NHC_6H_5$ เมื่อทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตน จะได้ผลิตภัณฑ์คือ phenyl hydrazone ซึ่งปฏิกิริยานี้ใช้ในการทดสอบว่าเป็นสารประกอบคาร์บอนิลหรือไม่

ตัวอย่าง

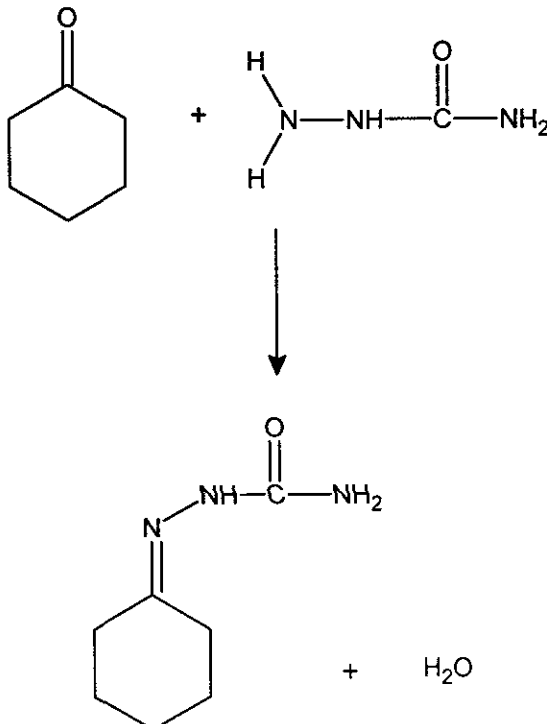


7. ปฏิกริยากับสารประกอบเซมิคาร์บาไซด์ ((Reaction with Semicarbazides)

เมื่อสารประกอบคาร์บอนิลทำปฏิกิริยากับเซมิคาร์บาไซด์แล้ว จะได้เซมิคาร์บาโซน

(semicarbazones) เป็นผลิตภัณฑ์

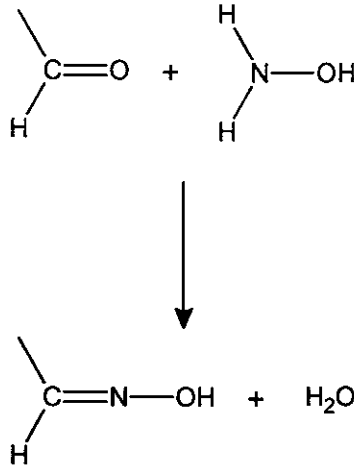
ตัวอย่าง



8. ปฏิกิริยากับสารประกอบไฮดรอกซิลอะมีน (Reaction with Hydroxylamines)

สูตรเคมีของสารประกอบไฮดรอกซิลอะมีนคือ $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ เมื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิลแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์คือ สารประกอบออกซิม (oximes)

ตัวอย่าง



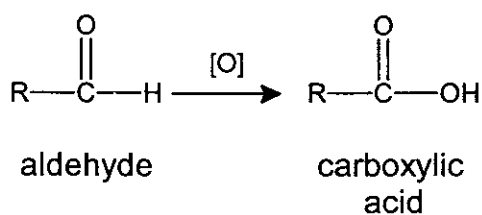
ทั้งนี้จุดหลอมเหลวของสารประกอบ 2,4-dinitrophenylhydrazones สารประกอบเซมิคาร์บาโซน และออกซิม สามารถใช้ในการเปรียบเทียบกับค่าที่ได้มีการบันทึกไว้ เพื่อระบุว่าเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ หรือสารประกอบคีโตนชนิดใด เช่น สำหรับอนุพันธ์ของ acetaldehyde จะมีค่าจุดหลอมเหลวตามที่บันทึกไว้ดังต่อไปนี้

2,4-dinitrophenylhydrazone	m.p. = 168.5 °C
semicarbazones	m.p. = 162 °C
oxime	m.p. = 46.5 °C

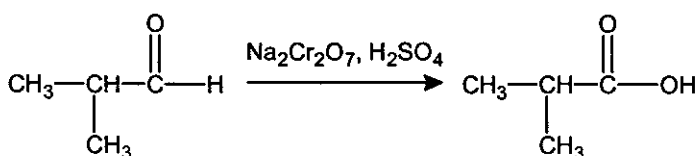
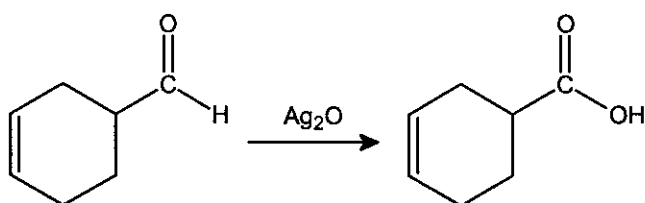
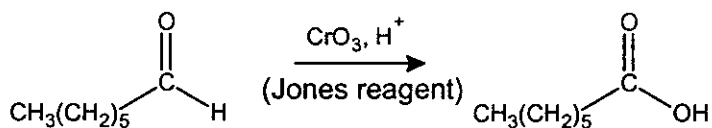
9. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลดีไฮด์ (Oxidation of Aldehydes)

สารประกอบแอลดีไฮด์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ส่วนคีโตนนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากมาก หากต้องการให้เกิดปฏิกิริยาต้องใช้ตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากๆ และจะต้องมีการทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน ดังนั้นจะกล่าวถึง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลดีไฮด์ เท่านั้น

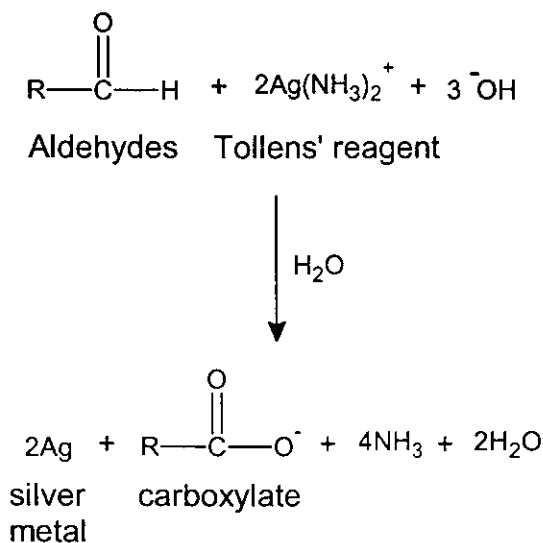
เมื่อสารประกอบแอลดีไฮด์ ถูกออกซิไดซ์ จะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งตัวออกซิไดซ์ที่นิยมใช้ ได้แก่ KMnO_4 หรือ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลายกรด H_2SO_4 CrO_3 , H^+ (Jones reagent) หรือ Ag_2O และ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (Tollens' reagent)



ตัวอย่าง



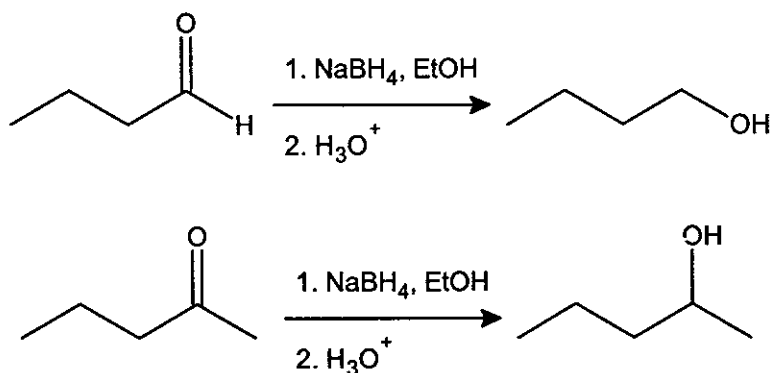
การทดสอบ Tollens ใช้ในการทดสอบหมู่แอลดีไฮด์ ซึ่งหากเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ จะให้โลหะเงินเป็นมันวาวคล้ายกระจกฉาบอยู่ข้างหลอดทดลอง เรียกว่า silver mirror ดังสมการ



10. ปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน (Reduction of Aldehydes and Ketones)

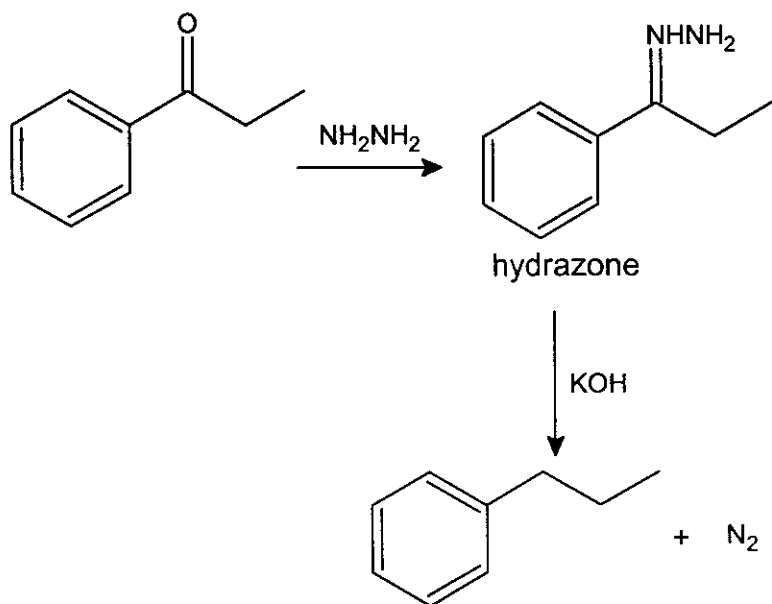
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตนคือ สารประกอบแอลกอฮอล์ ซึ่งเมื่อรีดิวซ์สารประกอบแอลดีไฮด์ จะได้แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และเมื่อรีดิวซ์สารประกอบคีโตน จะได้แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ ตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ได้แก่ NaBH_4 และ LiAlH_4 (Lithium Aluminum Hydride, LAH)

ตัวอย่าง

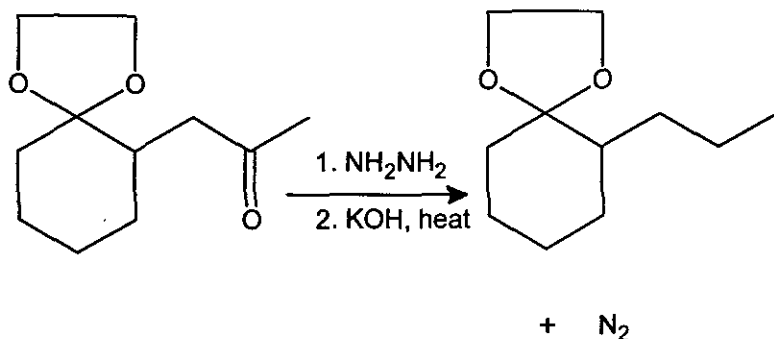
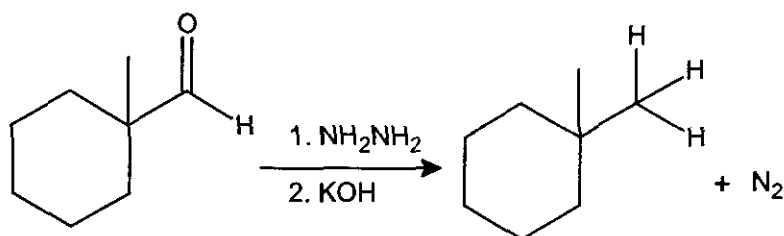


11. ปฏิกริยารีดักชัน Wolff-Kishner

ปฏิกริยานี้เป็นการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิล ของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตน ให้กลายเป็น $-\text{CH}_2$ ปฏิกริยานี้จะมี 2 ขั้นตอน โดยในขั้นแรกจะเปลี่ยนแอลดีไฮด์หรือคีโตนให้กลายเป็นสารประกอบไฮดราโซน โดยใช้เอเจนต์คือ ไฮดราซีน ส่วนในขั้นที่สอง จะเป็นปฏิกริยาการขจัด N_2 ออกโดยใช้เบส เช่น KOH หรือ NaOH ดังสมการ



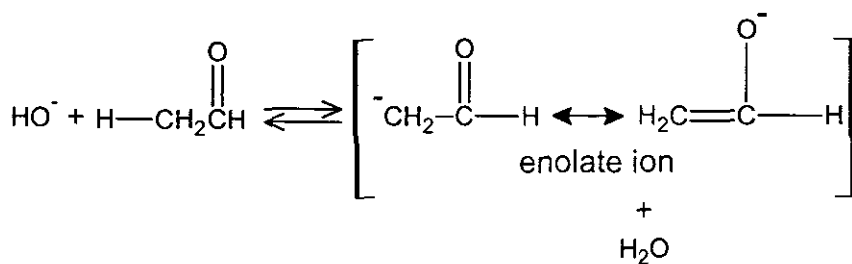
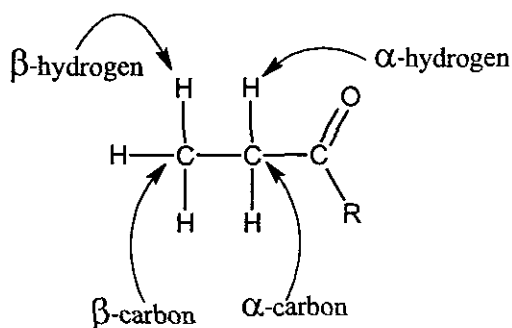
ตัวอย่าง



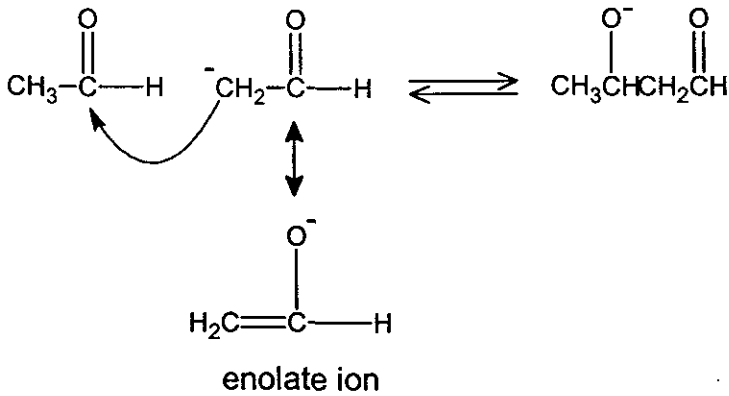
12. ปฏิกิริยาอัลดอล (Aldol Reactions) และ Aldol Condensation

ปฏิกิริยานี้จัดเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญของสารประกอบคาร์บอนิล ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ β -hydroxy aldehydes หรือ ketones ซึ่งเรียกว่า aldol กลไกในการเกิดปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ

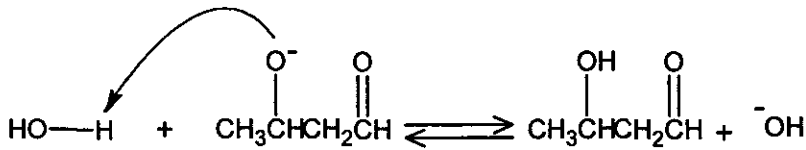
ขั้นตอนที่ 1 จะเป็นการที่เบสเช่น NaOH เข้ามาดึงเอาโปรตอนในตำแหน่ง α ของหมู่คาร์บอนิลออกไป แล้วเกิดเป็น enolate ion ซึ่งเสถียร เพราะสามารถเกิดโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้



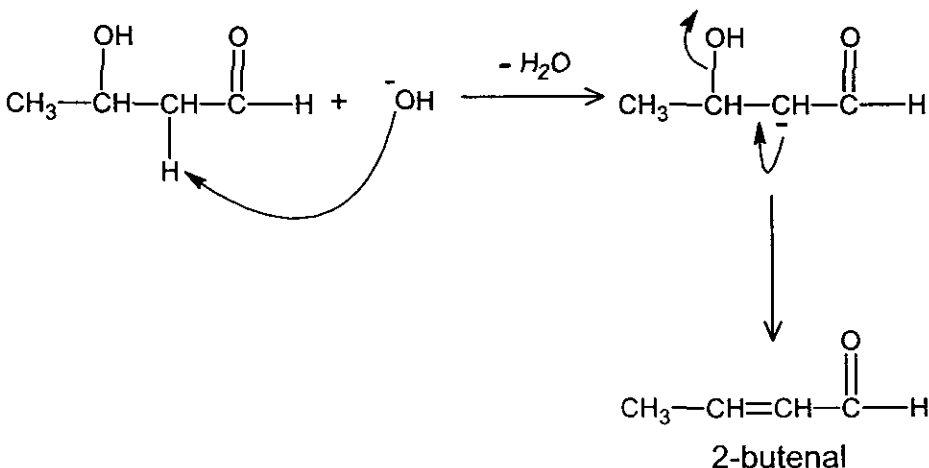
ขั้นตอนที่ 2 enolate ion ทำหน้าที่เป็น nucleophile เข้าเติมยังหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์ หรือคีโตนของอีกโมเลกุลหนึ่ง แล้วเกิดเป็น alkoxide ion



ขั้นตอนที่ 3 alkoxide ion จะรับโปรตอน (H^+) จาก H_2O เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า aldol



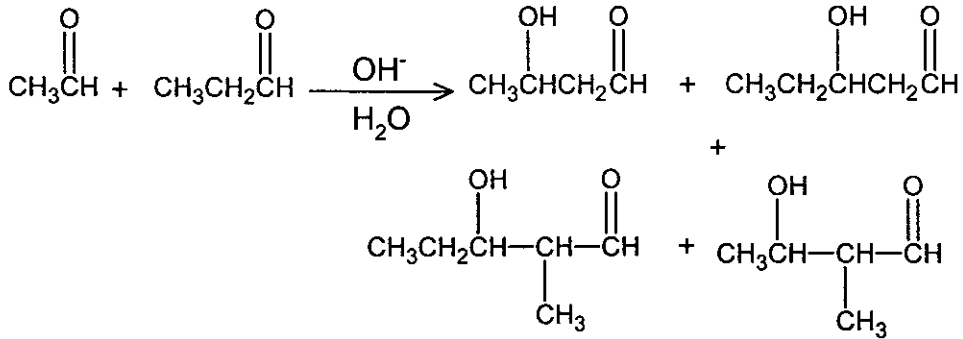
ปฏิกิริยา Aldol Condensation เกิดจากการที่ผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากปฏิกิริยาอัลดอลทำปฏิกิริยาต่อกับเบส ที่อุณหภูมิสูง จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration) ได้สารประกอบ α, β -unsaturated aldehydes หรือ ketones



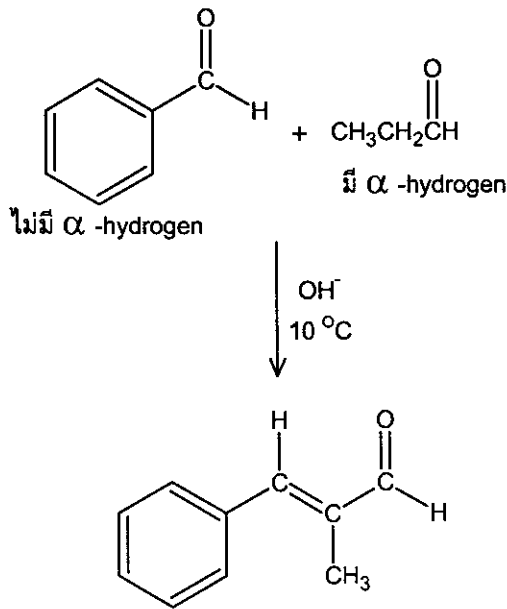
บางครั้งปฏิกิริยาการขจัดน้ำเกิดได้เร็วมาก จนไม่สามารถแยกผลิตภัณฑ์ aldol ออกมาได้

13. ปฏิกริยา Cross Aldol

เป็นปฏิกริยา Aldol ที่เริ่มจากสารประกอบคาร์บอนิล 2 ชนิดที่แตกต่างกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารผสมของสารประกอบอย่างน้อย 4 ชนิด เช่น

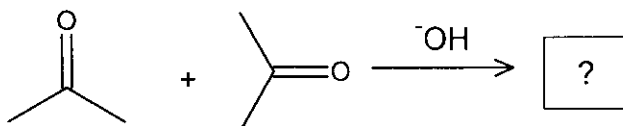


ปฏิกริยา Cross Aldol นี้สามารถควบคุมได้ โดยการใช้สารประกอบคาร์บอนิล 2 ชนิดที่มีเพียงแต่ชนิดเดียวเท่านั้น ที่มี α -hydrogen ตัวอย่าง



แบบฝึกหัดที่ 7.3

เขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกริยาต่อไปนี้

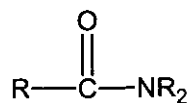
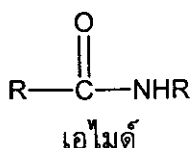
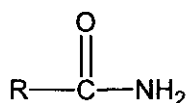
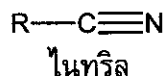
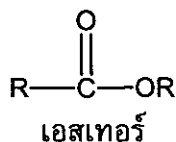
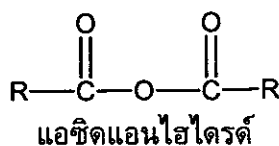
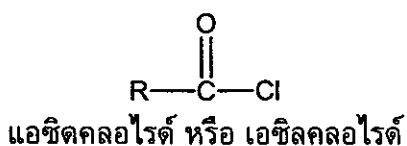
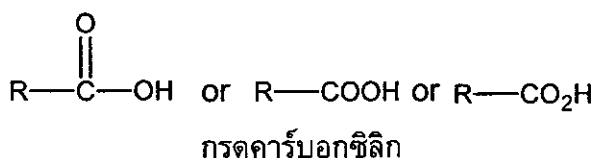


บทที่ 8

กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Carboxylic Acids and Their Derivatives)

กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids) คือ สารประกอบที่มีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ซึ่งกรดคาร์บอกซิลิกนี้สามารถทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นอนุพันธ์หลายชนิดได้แก่ แอซิดคลอไรด์ (acid chlorides) หรือ เอซิลคลอไรด์ (acyl chlorides) แอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydrides) เอสเทอร์ (esters) เอไมด์ (amides) และไนทริล (nitriles)

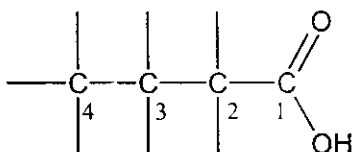
โครงสร้างของกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ จะเป็นดังต่อไปนี้



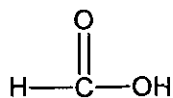
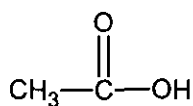
8.1. การเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Nomenclature of Carboxylic Acids and Derivatives)

8.1.1. การเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิก

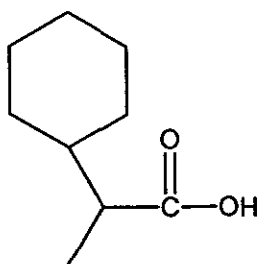
การเรียกชื่อตามกฎ IUPAC จะเรียกตามจำนวนคาร์บอนในโซ่หลักโดยให้ carboxyl carbon จะเป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ และจะลงท้ายด้วย -oic acid



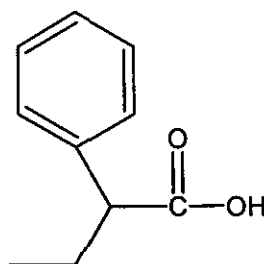
ตัวอย่าง

methan~~X~~ + oic acid = methanoic acid

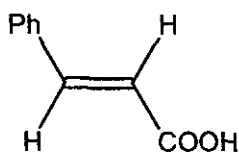
ethanoic acid



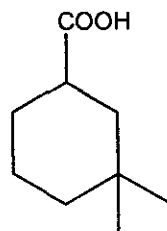
2-cyclohexylpropanoic acid



2-phenylbutanoic acid

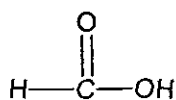


trans-3-phenyl-2-propenoic acid

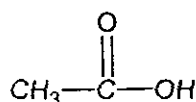


3,3-dimethylcyclohexanecarboxylic acid

ส่วนการเรียกชื่อสามัญ (Common Names) จะเรียกตามแหล่งที่มาของกรดนั้นๆ เช่น formic acid มาจากมด (formica ในภาษาละติน) หรือ acetic acid มาจากน้ำส้มสายชู (acetum) เป็นต้น

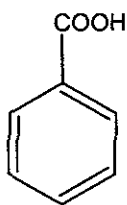


formic acid

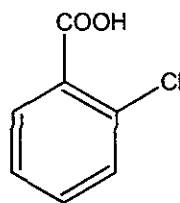


acetic acid

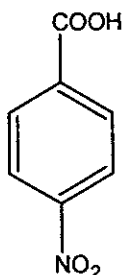
สำหรับสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกที่เป็นแอลฟาโรแมติก จะนิยมเรียกชื่อดั้งเดิม (historical name) เช่น



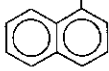

benzoic acid



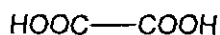
2-chlorobenzoic acid

4-nitrobenzoic acid
(*p*-nitrobenzoic acid)

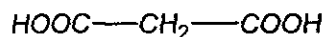
ตารางแสดงกรดคาร์บอกซิลิกที่สำคัญบางชนิด

Structure	Systematic Name	Common Name	mp (°C)	bp (°C)	Water Solubility (g 100 mL ⁻¹ H ₂ O)		pK
					25°C		
HCO ₂ H	Methanoic acid	Formic acid	8	100.5	∞		3.7
CH ₃ CO ₂ H	Ethanoic acid	Acetic acid	16.6	118	∞		4.7
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propanoic acid	Propionic acid	-21	141	∞		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Butanoic acid	Butyric acid	-6	164	∞		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Pentanoic acid	Valeric acid	-34	187	4.97		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Hexanoic acid	Caproic acid	-3	205	1.08		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Octanoic acid	Caprylic acid	16	239	0.07		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Decanoic acid	Capric acid	31	269	0.015		4.8
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Dodecanoic acid	Lauric acid	44	179 ¹⁸	0.006		5.3
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	Tetradecanoic acid	Myristic acid	59	200 ²⁰	0.002		
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	63	219 ¹⁷	0.0007		6.4
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	Octadecanoic acid	Stearic acid	70	383	0.0003		
CH ₂ ClCO ₂ H	<i>Chloroethanoic acid</i>	<i>Chloroacetic acid</i>	83	189	Very soluble		2.8
CHCl ₂ CO ₂ H	Dichloroethanoic acid	Dichloroacetic acid	10.8	192	Very soluble		1.4
CCl ₃ CO ₂ H	Trichloroethanoic acid	Trichloroacetic acid	56.3	198	Very soluble		0.7
CH ₂ CHClCO ₂ H	2-Chloropropanoic acid	<i>α</i> -Chloropropionic acid		186	Soluble		2.8
CH ₂ CH ₂ ClCO ₂ H	3-Chloropropanoic acid	<i>β</i> -Chloropropionic acid		204	Soluble		3.9
C ₆ H ₅ CO ₂ H	Benzoic acid	Benzoic acid	122	250	0.34		4.1
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Methylbenzoic acid	<i>p</i> -Toluic acid	180	275	0.03		4.3
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Chlorobenzoic acid	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	242		0.009		3.9
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Nitrobenzoic acid	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	242		0.03		3.4
	1-Naphthoic acid	<i>α</i> -Naphthoic acid	160	300	Insoluble		3.7
	2-Naphthoic acid	<i>β</i> -Naphthoic acid	185	-300	Insoluble		4.1

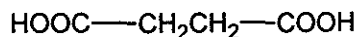
การเรียกชื่อสารประกอบไดคาร์บอกซิลิก (Dicarboxylic acids) สามารถเรียกได้ทั้งชื่อแบบ IUPAC และแบบสามัญ สำหรับกรดที่มีจำนวนคาร์บอนไม่มากนัก จะนิยมเรียกชื่อสามัญมากกว่า เช่น



ethanedioic acid
(oxalic acid)

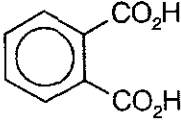
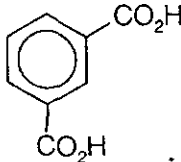
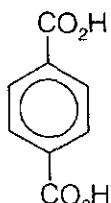


propanedioic acid
malonic acid



butanedioic acid
succinic acid

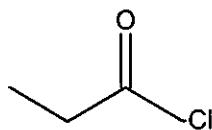
ตารางแสดงการเรียกชื่อกรดไดคาร์บอกซิลิกที่สำคัญบางชนิด

Structure	Common Name	mp (°C)	pK _a (at 25°C)	
			pK ₁	pK ₂
HO ₂ C—CO ₂ H	Oxalic acid	189 dec	1.2	4.2
HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	Malonic acid	136	2.9	5.7
HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	Succinic acid	187	4.2	5.6
HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	Glutaric acid	98	4.3	5.4
HO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H	Adipic acid	153	4.4	5.6
<i>cis</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Maleic acid	131	1.9	6.1
<i>trans</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Fumaric acid	287	3.0	4.4
	Phthalic acid	206–208 dec	2.9	5.4
	Isophthalic acid	345–348	3.5	4.6
	Terephthalic acid	Sublimes	3.5	4.8

8.1.2. การเรียกชื่ออนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

1. การเรียกชื่อสารประกอบแอกซิลคลอไรด์

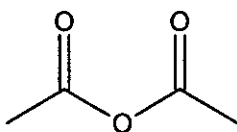
การเรียกชื่อตาม IUPAC การเรียกชื่อตามชื่อกรดคาร์บอกซิลิก แต่จะตัดคำว่า -oic acid ออก แล้วเปลี่ยนเป็น -oyl halide เช่น



propanoyl chloride
(propionyl chloride)

2. การเรียกชื่อสารประกอบแอกไซด์แอนไฮไดรด์

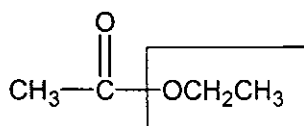
การเรียกชื่อสารประกอบแอกไซด์แอนไฮไดรด์ จะเรียกตามชื่อของกรดคาร์บอกซิลิกที่นำมาทำให้เกิดสารประกอบ แล้วเปลี่ยนชื่อท้ายจาก acid ไปเป็น anhydride เช่น



ethanoic anhydride
(acetic anhydride)

3. การเรียกชื่อสารประกอบเอสเทอร์

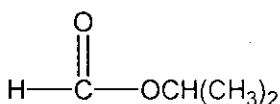
การเรียกชื่อตามระบบ IUPAC นั้น จะเรียกส่วนที่มาจากแอลกอฮอล์ก่อน ตามด้วยส่วนที่ได้จากกรดคาร์บอกซิลิก แต่เปลี่ยนชื่อท้ายจาก -ic acid ไปเป็น -ate เช่น



มาจาก alcohol

ethyl ethanoate

(ethyl acetate)

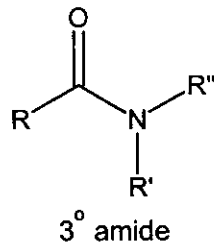
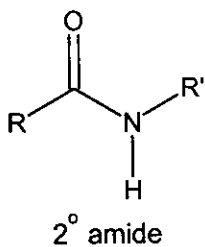
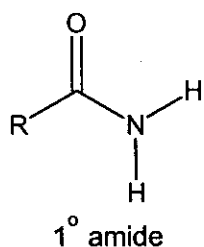


1-methylethyl methanoate

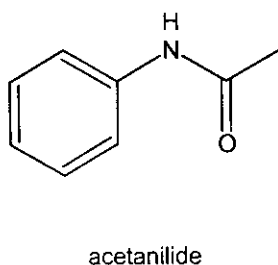
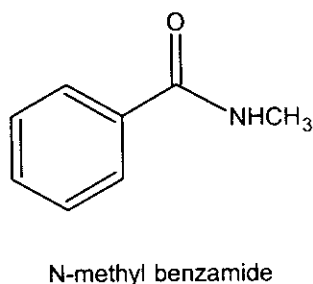
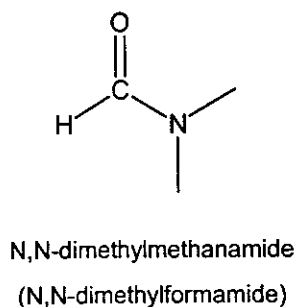
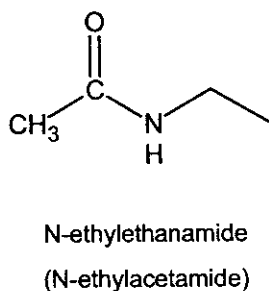
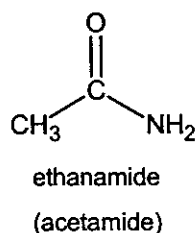
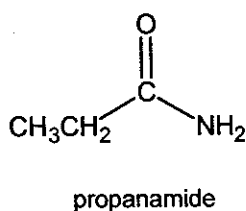
isopropyl formate

4. การเรียกชื่อสารประกอบเอไมด์

สารประกอบเอไมด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดได้แก่ เอไมด์ชนิดปฐมภูมิ (primary amides, 1°) เอไมด์ชนิดทุติยภูมิ (secondary amides, 2°) และเอไมด์ชนิดตติยภูมิ (tertiary amides, 3°)



ตามกฎของ IUPAC จะเรียกสารประกอบเอไมด์ตามชื่อของกรดคาร์บอกซิลิก แต่เปลี่ยน -oic acid ไปเป็น -amide และหากมีหมู่แทนที่อยู่ที่ไนโตรเจน ให้บอกตำแหน่งของหมู่แทนที่เป็น N- ตัวอย่าง



8.2. คุณสมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Physical Properties of Carboxylic Acids and Derivatives)

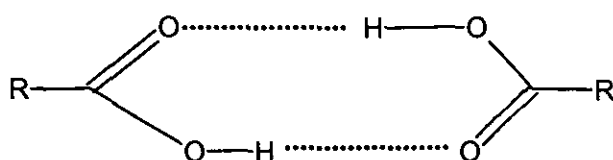
8.2.1. คุณสมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิก

กรดคาร์บอกซิลิกเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกเอง หรือกับตัวทำละลาย เช่น น้ำ หรือแอลกอฮอล์ได้ จุดเดือดจะสูงกว่าสารประกอบแอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ หรือคีโตน เนื่องจากจะอยู่เป็น dimer เช่น

acetic acid มีจุดเดือด 118 °C

1-propanol มีจุดเดือด 97 °C

propanal มีจุดเดือด 49 °C



hydrogen-bonded acid dimer

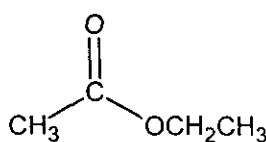
กรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนคาร์บอนมากกว่า 8 อะตอมจะมีสถานะเป็นของแข็ง ยกเว้นสารประกอบที่มีพันธะคู่ภายในโมเลกุล จุดหลอมเหลวของ long-chain carboxylic acids ที่มีพันธะคู่ภายในโมเลกุลจะต่ำกว่าโมเลกุลที่ไม่มีพันธะคู่

ในแง่ของความสามารถในการละลาย กรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 4 ตัว จะละลายน้ำได้ดีมาก และความสามารถในการละลายจะลดลงเมื่อจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปกรดคาร์บอกซิลิกจะสามารถละลายในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ได้ดี

8.2.2. คุณสมบัติทางกายภาพของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

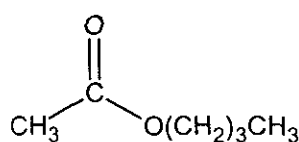
1. คุณสมบัติทางกายภาพของเอสเทอร์

เอสเทอร์เป็นสารประกอบที่มีขั้ว แต่ไม่มีพันธะ O-H ดังนั้นจึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ ทำให้จุดเดือดของสารประกอบเอสเทอร์ต่ำกว่าของกรดคาร์บอกซิลิก และแอลกอฮอล์ เอสเทอร์เป็นสารประกอบที่มีกลิ่นหอม ซึ่งมักจะเป็นสารประกอบที่อยู่ในดอกไม้ หรือ ผลไม้ บางชนิด เช่น



ethyl acetate

กลิ่นดอกนวมแมว

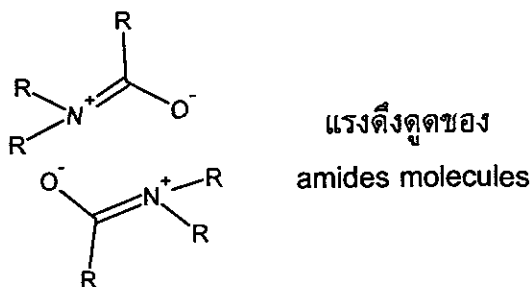
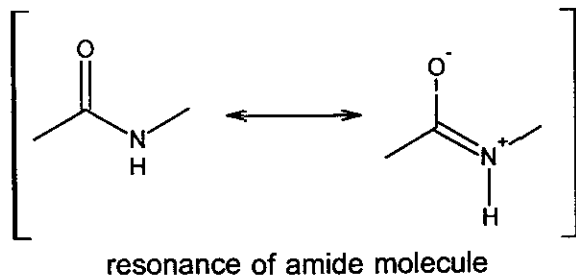


n-butyl acetate

กลิ่นกล้วยหอม

2. คุณสมบัติทางกายภาพของเอไมด์

สารประกอบเอไมด์เป็นสารประกอบที่มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง จุดเดือดของเอไมด์ จะมีค่าใกล้เคียงกับของกรดคาร์บอกซิลิก สารประกอบเอไมด์ที่มีพันธะ N-H จะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ นอกจากนั้นการมีขั้วของโมเลกุลของสารประกอบเอไมด์ ทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรง



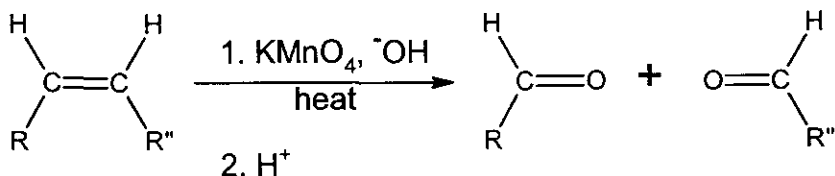
8.3. การเตรียมกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Preparation of Carboxylic Acids and Derivatives)

8.3.1. การเตรียมกรดคาร์บอกซิลิก

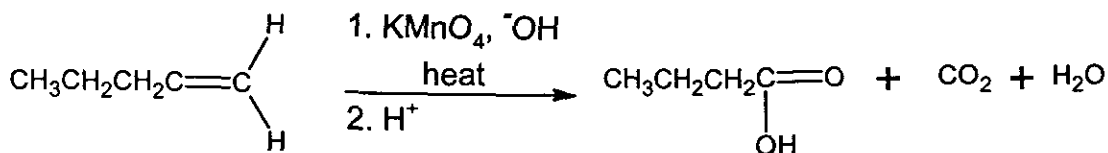
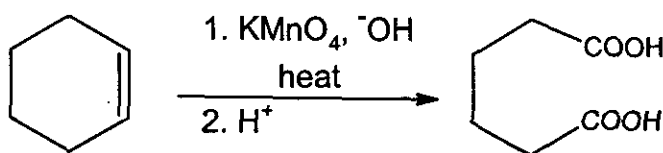
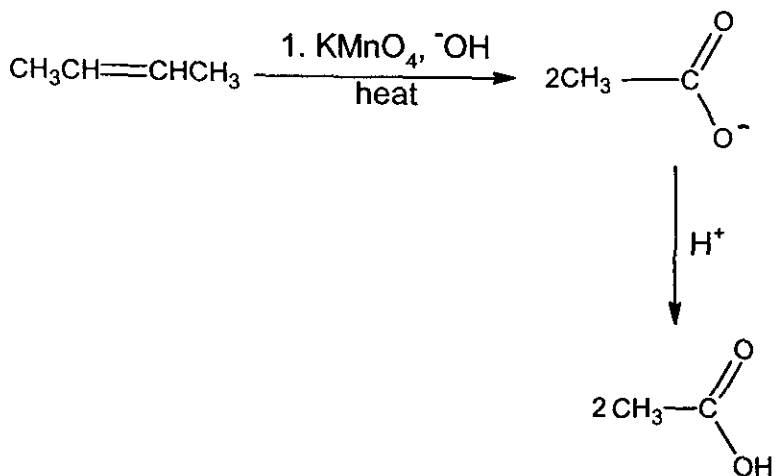
สารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก สามารถเตรียมได้จากหลายวิธีดังนี้

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน (Oxidation of Alkenes)

เมื่อสารประกอบอัลคีนทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ เช่น KMnO_4 ในเบส โดยมีการให้ความร้อน จะได้สารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์



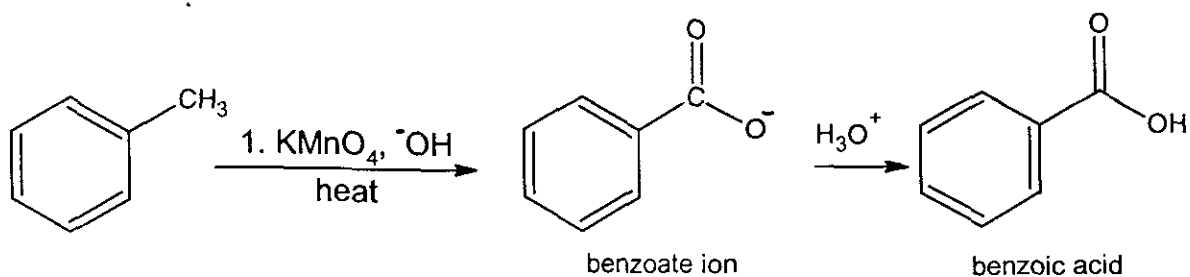
ตัวอย่าง

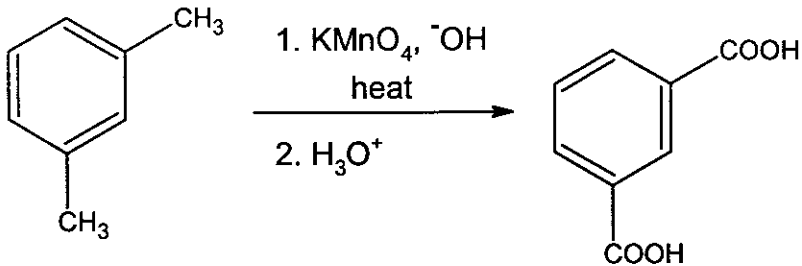
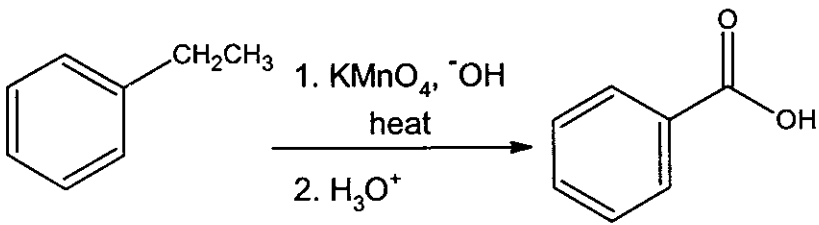


2. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอัลคิลเบนซีน (Oxidation of Alkylbenzenes)

สารประกอบอัลคิลเบนซีน สามารถถูกออกซิไดซ์โดยใช้ KMnO_4 ในสภาวะที่เป็นเบส โดยให้ความร้อนควบคู่กันไป จะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์

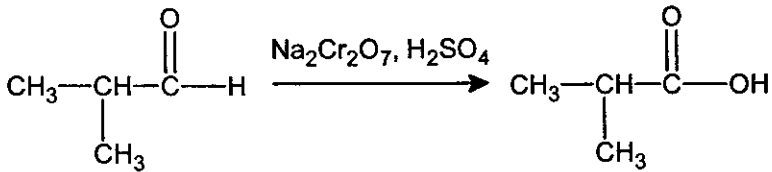
ตัวอย่าง





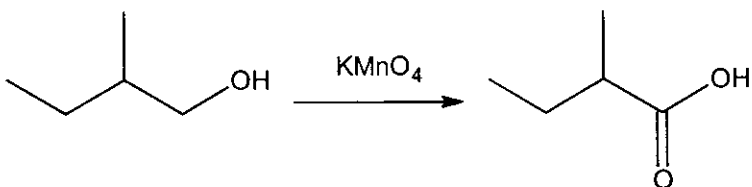
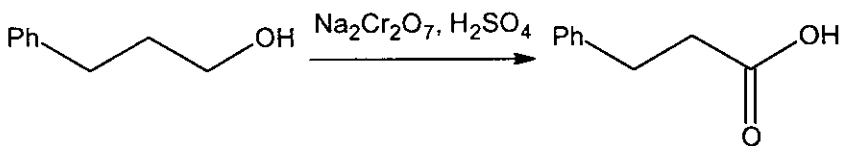
3. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลดีไฮด์ (Oxidation of Aldehydes)

สารประกอบแอลดีไฮด์ สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายมาก โดยตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ได้แก่ KMnO_4 Jones reagent (CrO_3, H^+) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลาย H_2SO_4 Ag_2O และ Tollens reagent เช่น



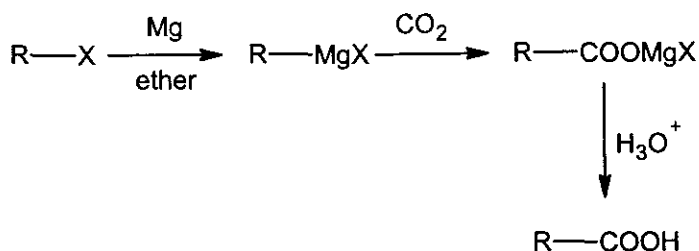
4. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (Oxidation of Primary Alcohols)

สารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ เมื่อทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ เช่น KMnO_4 Jones reagent (CrO_3, H^+) และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลาย H_2SO_4 จะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์ ดังตัวอย่าง



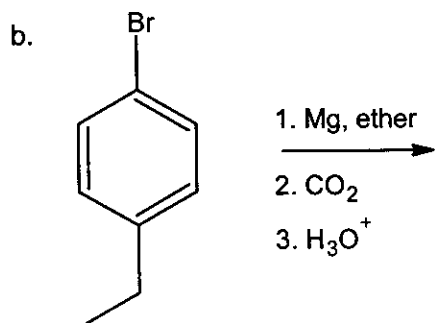
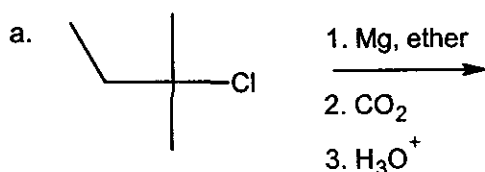
5. ปฏิกิริยาการโบเนชันของกรีนาร์รีเอเจนต์ (Carbonation of Grignard Reagent)

สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยานี้ อาจเป็นสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ (R-X) หรือ เอริลเฮไลด์ (Ar-X)



แบบฝึกหัดที่ 8.1

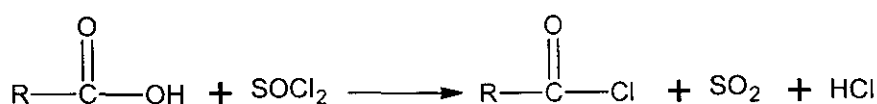
จงเติมผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

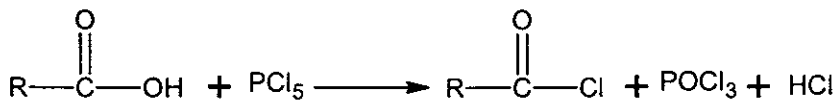
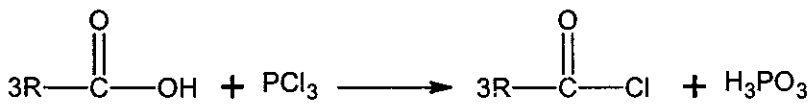


8.3.2. การเตรียมอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

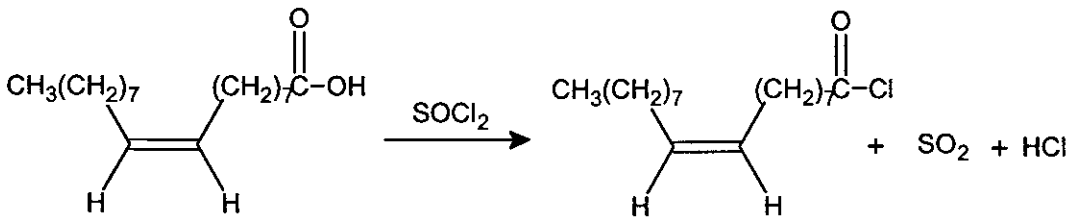
1. การเตรียมสารประกอบแอซิดคลอไรด์

สารประกอบแอซิดคลอไรด์ เป็นอนุพันธ์ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด มักใช้ในการเตรียมอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอื่นๆ รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบแอซิดคลอไรด์ ได้แก่ SOCl_2 , PCl_3 และ PCl_5 ตามสมการ



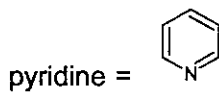
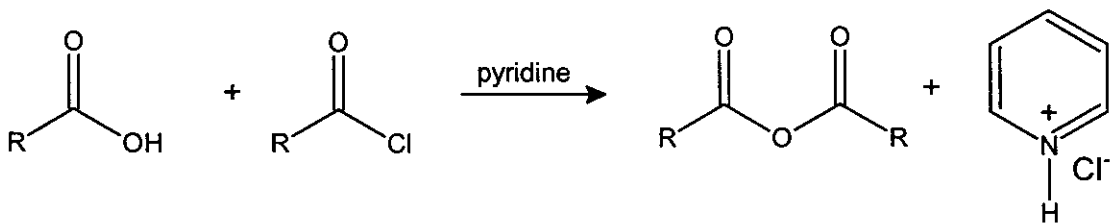


ตัวอย่าง

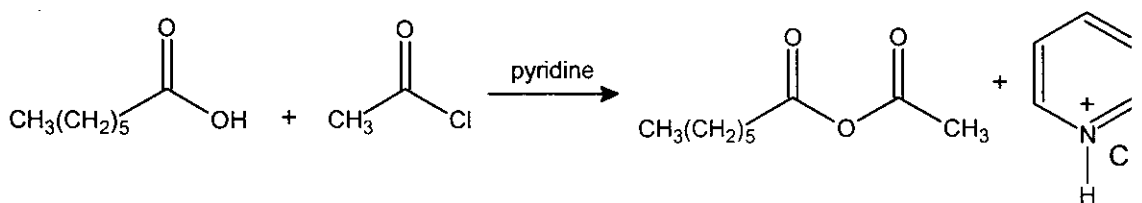


2. การเตรียมสารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์

สารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์ สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของกรดคาร์บอกซิลิก หรือปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกและแอซิดคลอไรด์

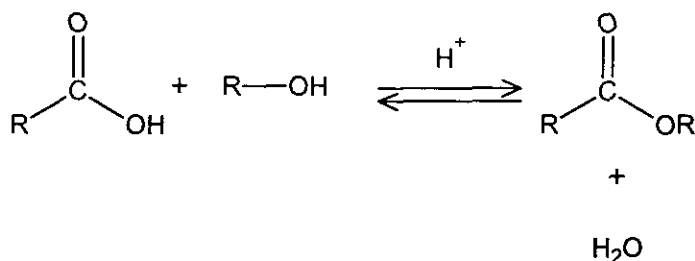


ตัวอย่าง

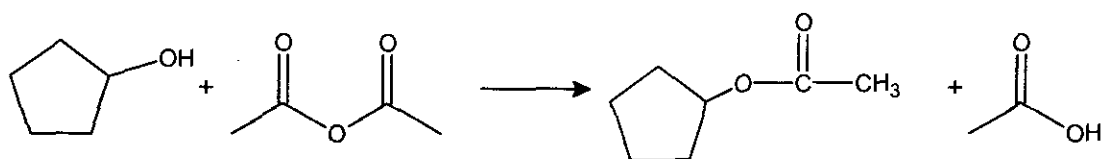
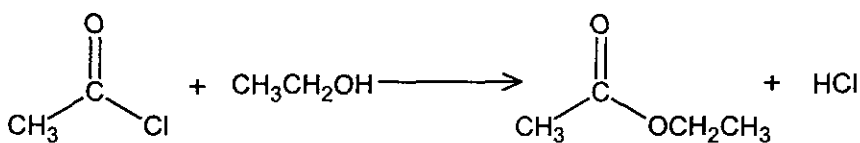
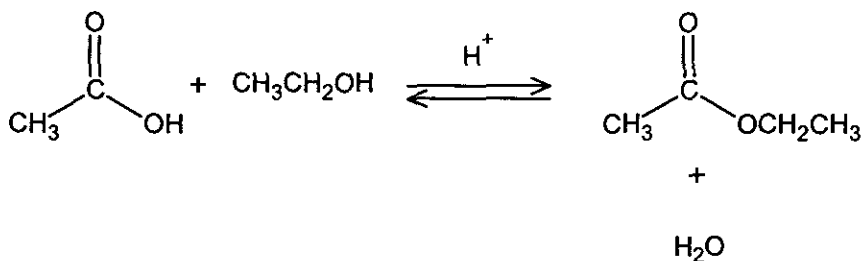


3. การเตรียมสารประกอบเอสเทอร์

สารประกอบเอสเทอร์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิก หรือ แอซิดคลอไรด์ กับ แอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเอสเทอร์เรียกว่า Esterification หรือ Fischer Esterification ซึ่งจะต้องใช้กรด เช่น HCl หรือ H₂SO₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



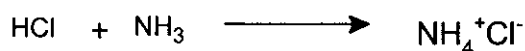
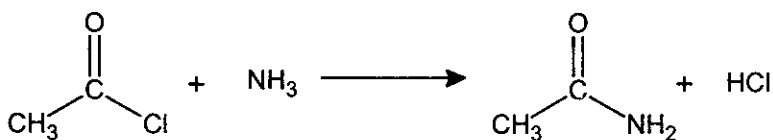
ตัวอย่าง



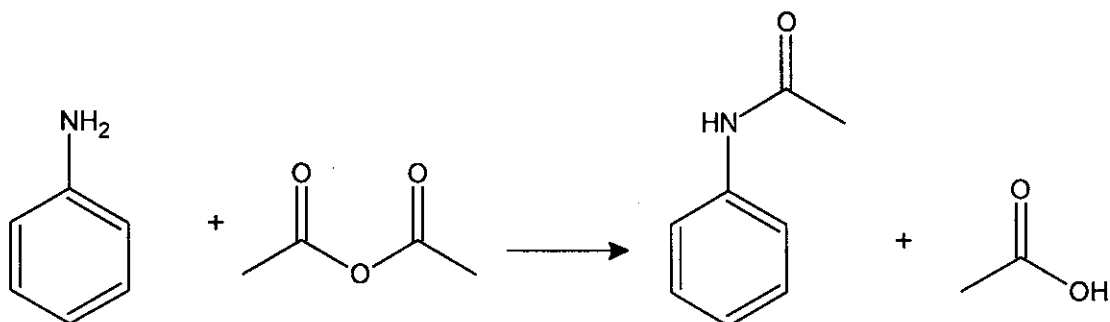
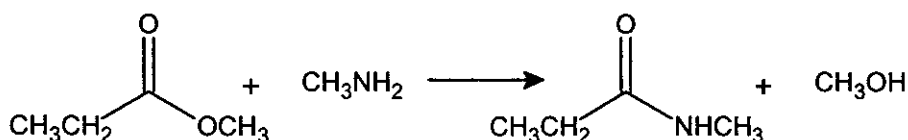
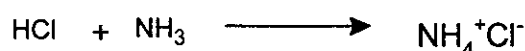
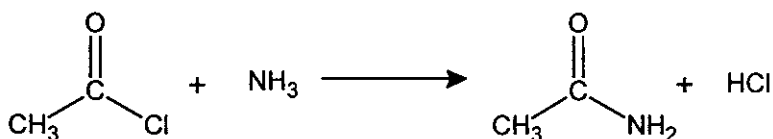
หากต้องการเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ สามารถทำได้โดย เพิ่มปริมาณกรดหรือแอลกอฮอล์ และโดยการกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยา

4. การเตรียมสารประกอบเอไมด์

สารประกอบเอไมด์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ แอซิดคลอไรด์ หรือ แอซิดแอนไฮไดรด์ หรือ เอสเทอร์ กับ NH₃ หรือ สารประกอบอะมีน (RNH₂ หรือ R₂NH) ตามสมการ



ตัวอย่าง



8.4. ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Reaction of Carboxylic Acids and Derivatives)

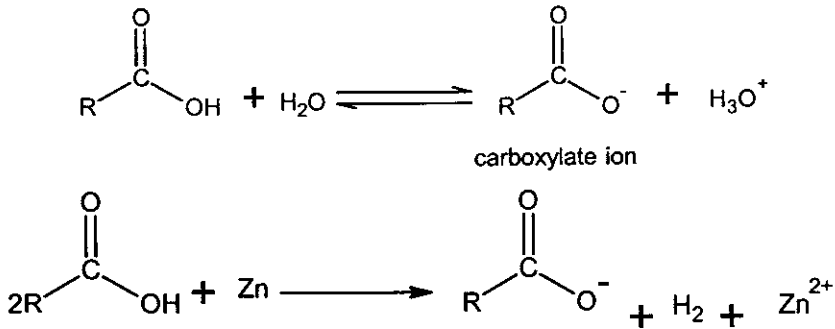
8.4.1. ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก

1. ปฏิกิริยากับเบสหรือโลหะ (Reactions with Bases or Metals)

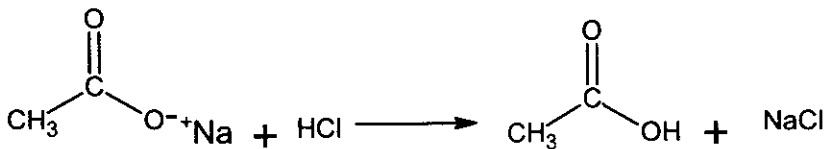
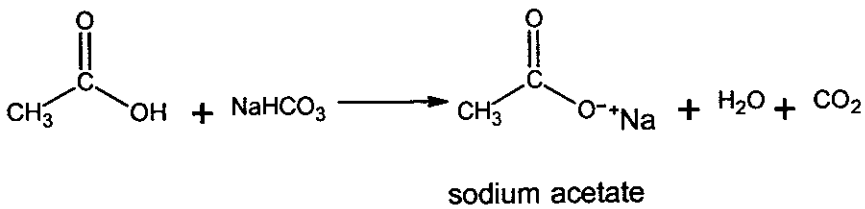
ความเป็นกรดของสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิกนั้น จะน้อยกว่าสารประกอบพวกกรดอินทรีย์ เช่น กรดซัลฟิวริก (mineral acids) เช่น HCl แต่เมื่อเทียบกับสารประกอบอินทรีย์ด้วยกัน

แล้ว กรดคาร์บอกซิลิกจะเป็นกรดที่แรงกว่าสารประกอบแอลกอฮอล์ เช่น acetic acid มีความเป็นกรดประมาณ 10^{11} เท่า ของแอลกอฮอล์

เมื่อกรดทำปฏิกิริยากับเบส หรือโลหะ จะได้ เกลือ carboxylate ตามสมการ

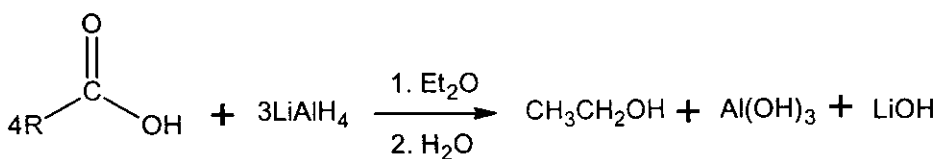


ซึ่งปฏิกิริยานี้ใช้ในการตรวจสอบว่าเป็นกรดคาร์บอกซิลิก โดยการให้กรดคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับ NaHCO_3 หากเป็นกรดคาร์บอกซิลิกจะเกิดฟองก๊าซของ CO_2 และเมื่อเติมกรด HCl จะได้กรดคาร์บอกซิลิกกลับคืนมา

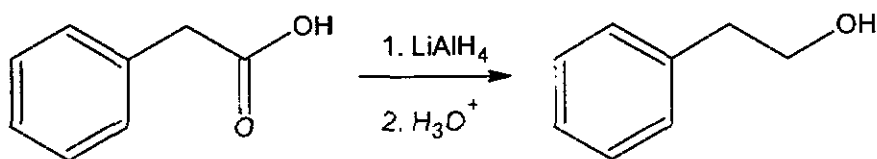


2. ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชันของกรดคาร์บอกซิลิก คือ สารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ ซึ่งตัวรีดิวซ์ที่ใช้ได้แก่ LiAlH_4 (lithium aluminium hydride, LAH) ตามสมการ



ตัวอย่าง



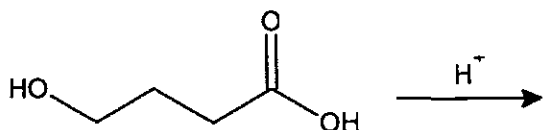
3. ปฏิกริยาการเกิดเป็นอนุพันธ์ต่างๆ ของกรดคาร์บอกซิลิก (Formation of Carboxylic Acids Derivatives)

รายละเอียดได้กล่าวแล้วในเรื่องการเตรียมอนุพันธ์ชนิดต่างๆ ของกรดคาร์บอกซิลิก

แบบฝึกหัดที่ 8.2

a. จงสังเคราะห์ 2-methylbutanoic acid จาก 2-butanol

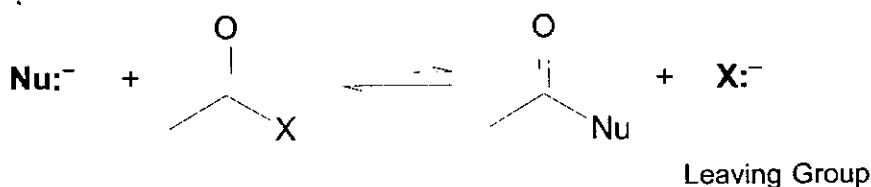
b. จงสังเคราะห์ 2-methylbutanoic acid จาก 2-butanol



c. จงเตรียม butanamide จาก 1-butanol

8.4.2. ปฏิกริยาของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

ปฏิกริยาของสารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก และอนุพันธ์ จะเป็นปฏิกริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่หมู่คาร์บอนิล (Nucleophilic Substitution at Carbonyl Carbons) ซึ่งมีกลไกในการเกิดปฏิกริยาโดยทั่วไปดังนี้



ความว่องไวในการทำปฏิกริยาของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก สามารถจัดลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ คือ แอซิดคลอไรด์ แอซิดแอนไฮไดรด์ เอสเทอร์ และ เอไมด์ ซึ่งเรียงลำดับตามการมี leaving group ที่ดีจากมากไปหาน้อย

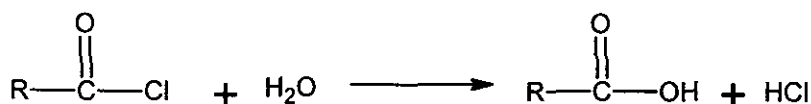
1. ปฏิกิริยาของสารประกอบแอซิดคลอไรด์

แอซิดคลอไรด์เป็นอนุพันธ์ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด และนิยมใช้ในการเตรียมอนุพันธ์ตัวอื่นๆ นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้

A. ปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis)

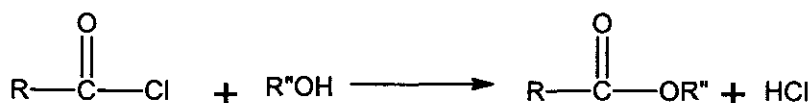
เมื่อสารประกอบแอซิดคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์

เช่น



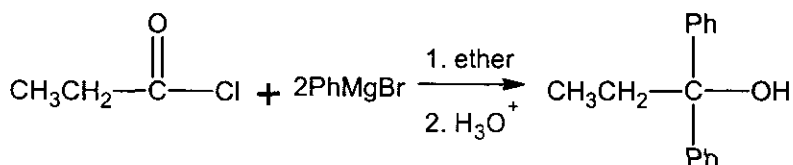
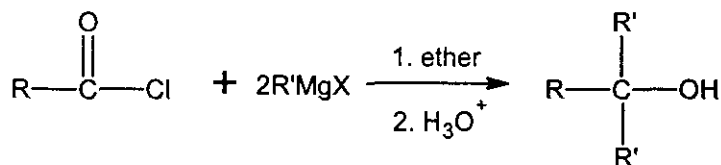
B. ปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (Reaction with Alcohols)

เมื่อสารประกอบแอซิดคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ จะได้สารประกอบเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์



C. ปฏิกิริยากับกรีนยาร์เรเจนต์ (Reactions with Grignard Reagent)

สารประกอบแอซิดคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับกรีนยาร์เรเจนต์ (Grignard reagent) จะได้สารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิเป็นผลิตภัณฑ์

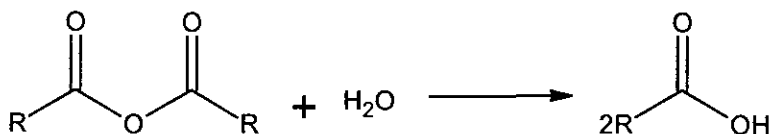


2. ปฏิกิริยาของสารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์

ปฏิกิริยาของสารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์ จะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาของสารประกอบแอซิดคลอไรด์ ซึ่งได้แก่

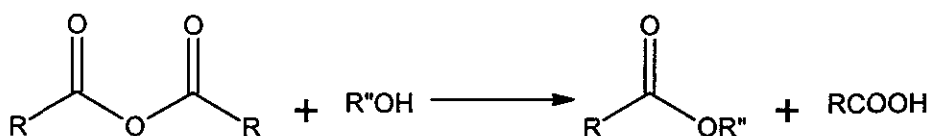
A. ปฏิกริยากับน้ำ (Hydrolysis)

เมื่อสารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์ ทำปฏิกริยากับน้ำจะได้กรดคาร์บอกซิลิกเป็นผลิตภัณฑ์เช่นกัน



B. ปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ (Reaction with Alcohols)

เมื่อสารประกอบแอซิดแอนไฮไดรด์ ทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ จะได้สารประกอบเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์

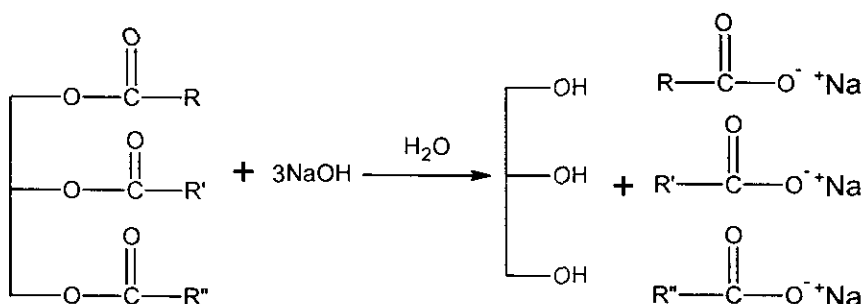
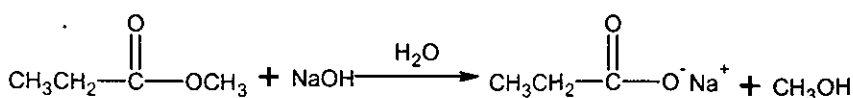
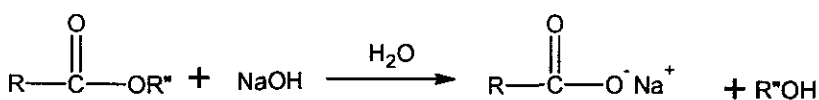


3. ปฏิกริยาของสารประกอบเอสเทอร์

ปฏิกริยาของสารประกอบเอสเทอร์มีดังต่อไปนี้คือ

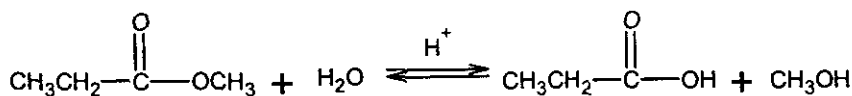
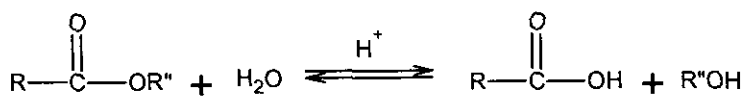
A. ปฏิกริยาซาฟอนิฟิเคชัน (Saponification)

ปฏิกริยาซาฟอนิฟิเคชัน (Saponification) เป็นปฏิกริยาที่ใช้ในการทำสบู่ คำว่า sapon หมายถึงสบู่ ในปฏิกริยานี้ เมื่อเอสเทอร์ ทำปฏิกริยาไฮโดรไลซิสในเบส จะได้แอลกอฮอล์ กับเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก เป็นผลิตภัณฑ์



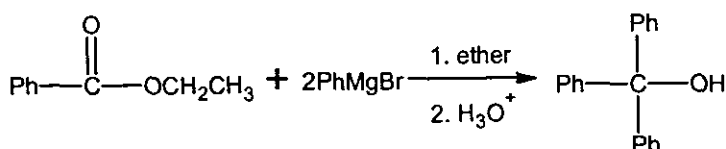
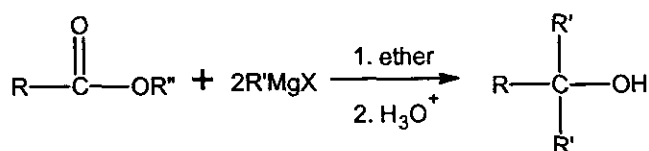
B. ปฏิกริยากับน้ำ (Hydrolysis)

สารประกอบเอสเทอร์สามารถทำปฏิกริยากับน้ำได้ ในสภาวะทั้งกรดและเบส (saponification) โดยที่จะได้ผลิตภัณฑ์คือ กรดคาร์บอกซิลิก



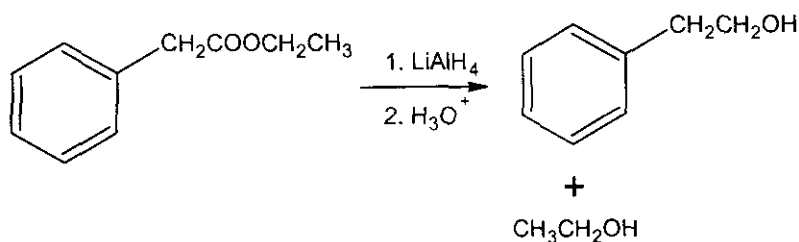
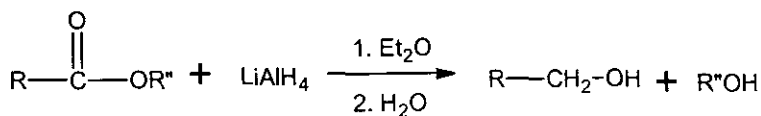
C. ปฏิกริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์

เมื่อสารประกอบเอสเทอร์ ทำปฏิกริยากับ 2 โมลของกรีนาร์รีเอเจนต์ (Grignard reagent) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น สารประกอบแอลกอฮอล์ ชนิดตติยภูมิ



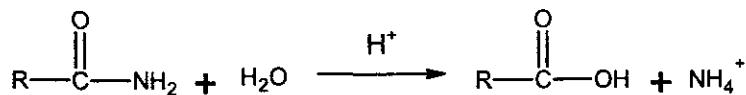
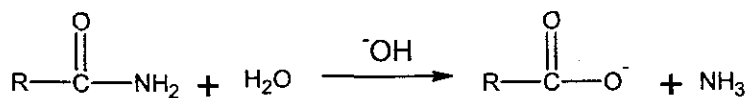
D. ปฏิกริยารีดักชัน

เมื่อทำปฏิกริยารีดักชันของเอสเทอร์ โดยใช้ตัวรีดิวซ์คือ LiAlH_4 จะได้ผลิตภัณฑ์คือ สารประกอบแอลกอฮอล์ ชนิดปฐมภูมิ

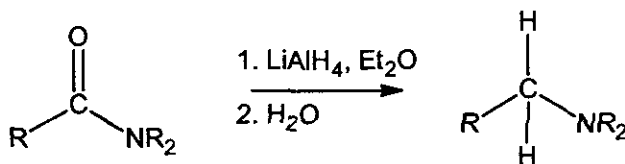


4. ปฏิกิริยาของสารประกอบเอไมด์

ปฏิกิริยาของสารประกอบเอไมด์ที่สำคัญเช่น ปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) ซึ่งจะผลิตภัณท์ที่ได้คือ กรดคาร์บอกซิลิก โดยสามารถทำปฏิกิริยานี้ได้ ทั้งในกรดและเบส เช่น



นอกจากนั้นสารประกอบเอไมด์ สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ใช้สารประกอบอะมีนเป็นผลิตภัณท์

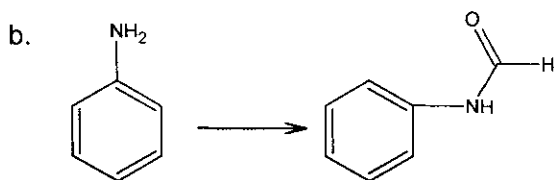
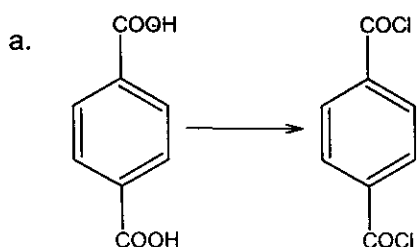


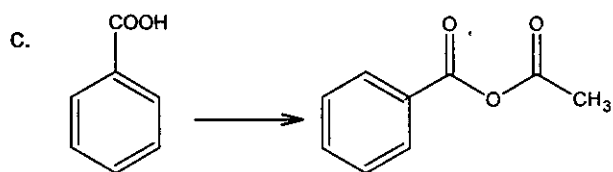
แบบฝึกหัดที่ 8.3

1. จงเขียนผลิตภัณท์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

- Phenol + acetic anhydride
- Aniline + succinic anhydride
- Ethyl benzoate + NaOH
- Benzoyl chloride + isopropyl alcohol. Benzoyl chloride + aniline

2. จงเติมรีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อไปนี้

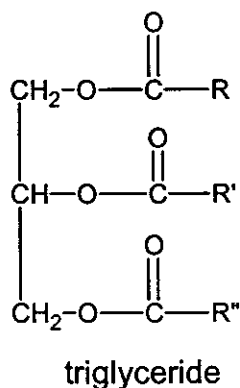




8.5. ไขมัน น้ำมัน สบู่ ผงซักฟอก

8.5.1. ไขมันและน้ำมัน (Fats and Oils)

ไขมันและน้ำมันคือ สารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) ซึ่งก็คือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acids) กับกลีเซอรอล (glycerol) สามารถแบ่งออกได้เป็น ไตรกลีเซอไรด์แบบธรรมดา (simple triglycerides) ซึ่งกรดไขมันทั้งสามเป็นชนิดเดียวกัน และ ไตรกลีเซอไรด์แบบผสม (mixed triglycerides) ซึ่งมาจากกรดไขมันต่างชนิดกัน

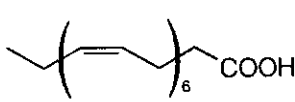


ความแตกต่างระหว่างคำว่า ไขมันและน้ำมันคือ ไขมัน (fats) จะมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องได้แก่ ไตรกลีเซอไรด์ที่ได้มาจากสัตว์ ส่วนน้ำมัน (oils) จะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องได้แก่ ไตรกลีเซอไรด์ ที่ได้มาจากพืช

8.5.2. กรดไขมัน (Fatty Acids)

โดยทั่วไปจะประกอบด้วยคาร์บอน 12-20 อะตอม และมักจะมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่ แบ่งออกได้เป็น กรดไขมันชนิดอิ่มตัว (saturated acids) เช่น กรดสเตียริก (stearic acid) ที่ได้จากเมล็ดปาล์มและกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated acids) ซึ่งมีพันธะคู่ภายในโมเลกุล เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid) ที่ได้จากน้ำมันมะกอก เป็นต้น

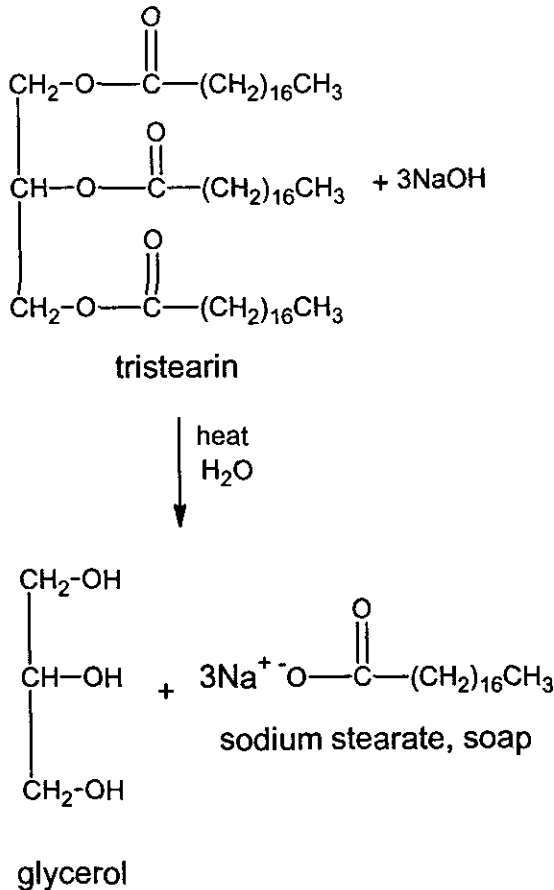
ตารางแสดงกรดไขมันที่สำคัญบางชนิด

	mp (°C)
Saturated Carboxylic Acids	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$ Myristic acid (tetradecanoic acid)	54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ Palmitic acid (hexadecanoic acid)	63
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ Stearic acid (octadecanoic acid)	70
Unsaturated Carboxylic Acids	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ C=C H H (CH ₂) ₇ CO ₂ H	32
Palmitoleic acid (<i>cis</i> -9-hexadecenoic acid)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ C=C H H (CH ₂) ₇ CO ₂ H	4
Oleic acid (<i>cis</i> -9-octadecenoic acid)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ C=C H H CH ₂ C=C H H H H (CH ₂) ₇ CO ₂ H	-5
Linoleic acid (<i>cis, cis</i> -9,12-octadecadienoic acid)	
CH_3CH_2 C=C H H CH ₂ C=C H H H H CH ₂ C=C H H H H (CH ₂) ₇ CO ₂ H	-11
Linolenic acid (<i>cis, cis, cis</i> -9,12,15-octadecatrienoic acid)	
	-44
DHA, an omega-3 fatty acid [[4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z]-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid]	
H_3C C=C H H CH ₂ C=C H H H H CH ₂ C=C H H H H COOH	-49
Arachidonic acid, an omega-6 fatty acid [[5Z,8Z,11Z,14Z]-5,8,11,14-eicosatetraenoic acid]	

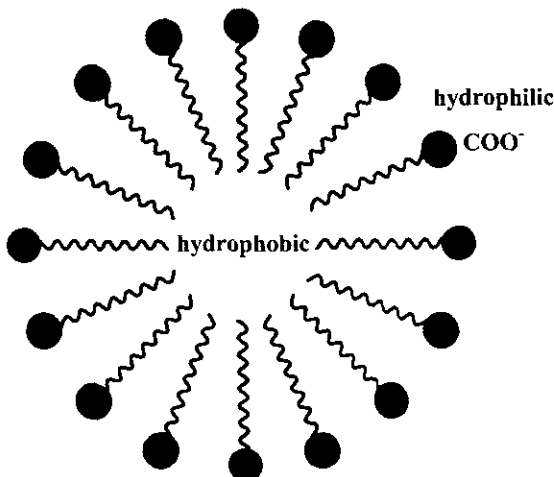
อ้างอิง: Solomon, 8th Ed John Wiley & Sons, 2003

8.5.3. สบู่ (Soaps)

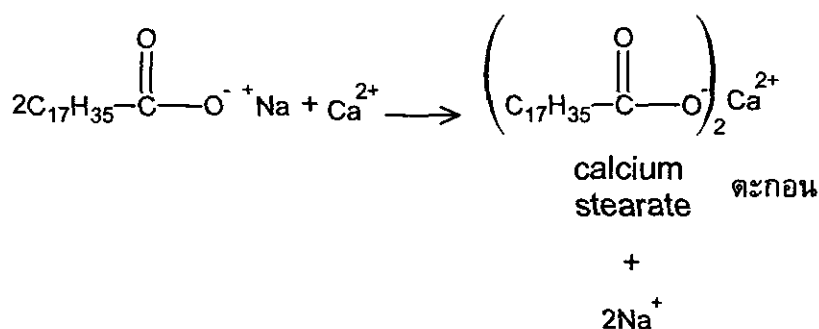
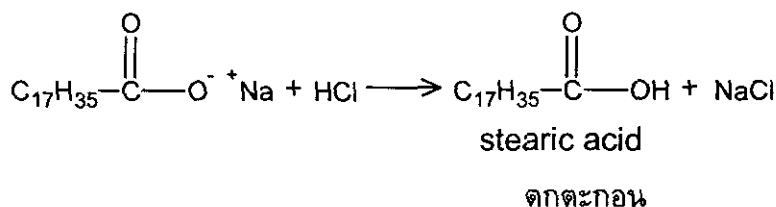
สบู่เกิดจากปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสของไขมันหรือน้ำมันด้วยเบส โดยการต้มไขมันหรือน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ กับสารละลาย NaOH เช่น



โมเลกุลของสบู่ จะประกอบไปด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เมื่ออยู่ในน้ำ โมเลกุลของสบู่ 100-200 โมเลกุลจะมาจับกลุ่มกัน เรียกว่า micelles ซึ่งทำให้สารละลายขุ่น

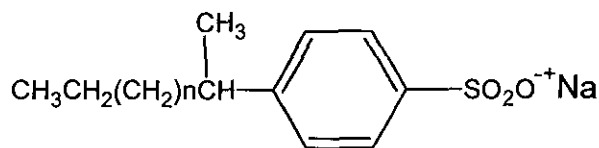


การทำงานของสบู่ จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยที่ไขมันจะละลายในส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) จากนั้นส่วนที่ละลายในน้ำจะเป็นตัวพาชะล้างออกไปได้ แต่ปัญหาของสบู่ คือจะตกตะกอนในสารละลายกรด และในน้ำกระด้าง ซึ่งมี Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}



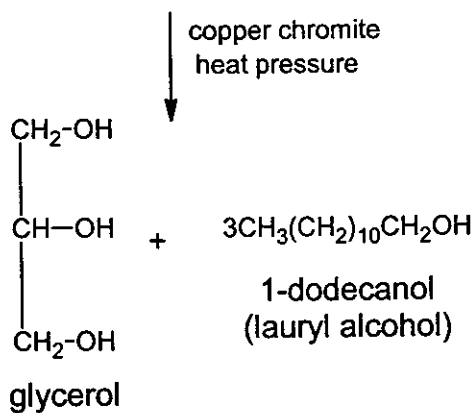
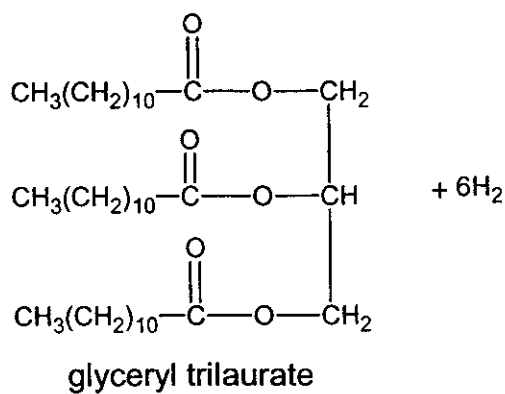
8.5.4. ผงซักฟอก (Detergents)

จากปัญหาของสบู่ข้างต้น ทำให้มีผู้คิดสังเคราะห์สารที่ใช้ในการทำความสะอาดขึ้นมาใหม่ ซึ่งผงซักฟอกตัวแรกคือสารประกอบ sodium alkyl sulfates ในปัจจุบัน ผงซักฟอกที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ sodium alkylbenzenesulfonates

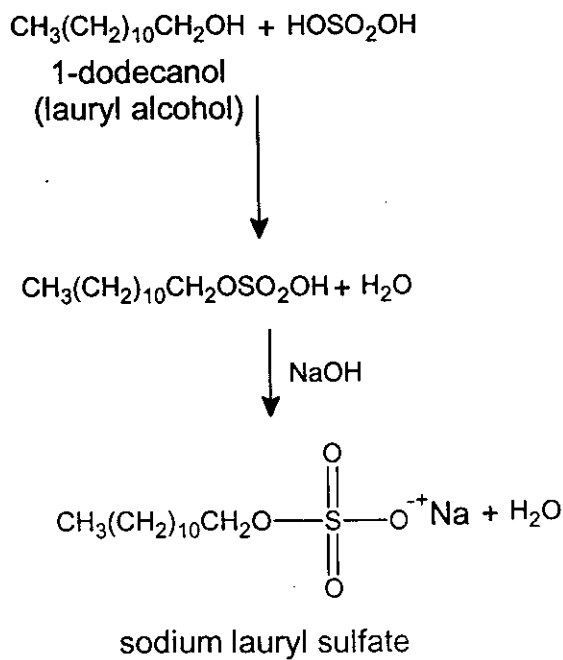


$$n = 10$$

ในการสังเคราะห์ผงซักฟอก จะใช้ปฏิกิริยา hydrogenolysis ของไขมันหรือน้ำมัน ตามสมการแสดงปฏิกิริยาต่อไปนี้

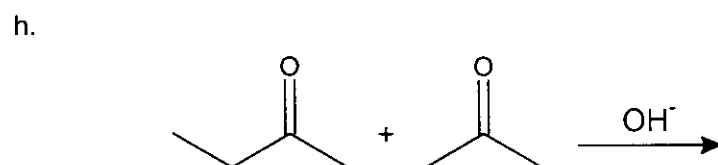
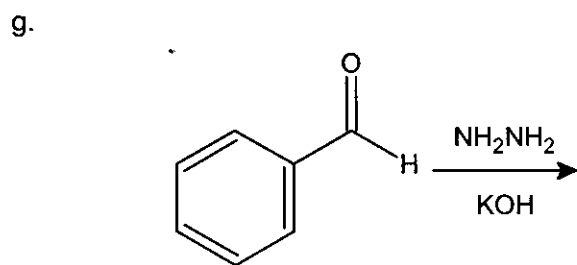
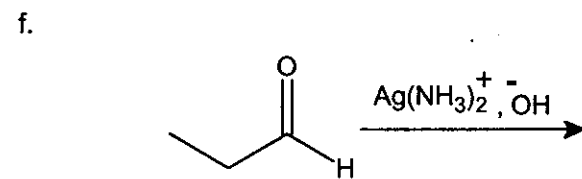
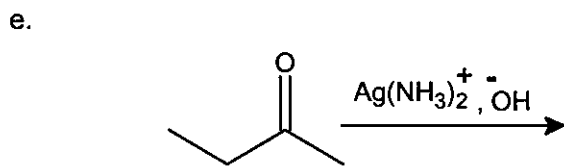
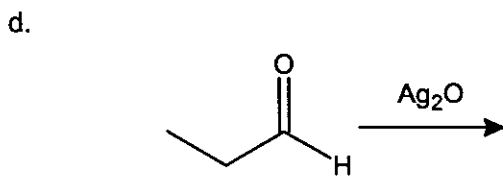
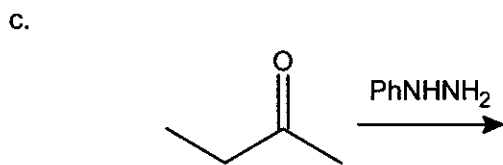
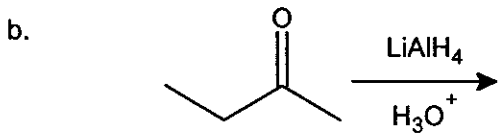
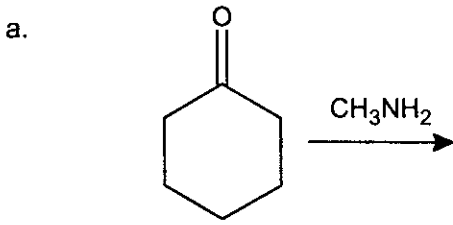


จากนั้น lauryl alcohol จะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกได้ sodium lauryl sulfate



แบบฝึกหัดที่ 8.4

จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

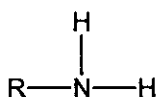


บทที่ 9

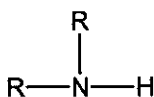
อะมีนและสเตอริโอเคมี (Amines and Stereochemistry)

9.1. สารประกอบอะมีน (Amines)

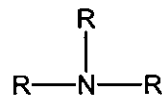
สารประกอบอะมีน เป็นอนุพันธ์ของ ammonia (NH_3) มีสูตรทั่วไปคือ R-NH_2 สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ อะมีนชนิดปฐมภูมิ (primary amine, 1°) อะมีนชนิดทุติยภูมิ (secondary amine, 2°) และอะมีนชนิดตติยภูมิ (tertiary amine, 3°)



1° amine

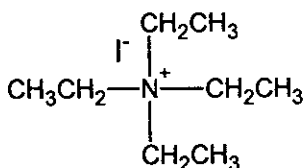


2° amine



3° amine

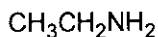
เมื่อไนโตรเจนในสารประกอบอะมีนเกิดพันธะ 4 พันธะกับหมู่อัลคิล หรือ หมู่เอริล (aryl) ซึ่งไนโตรเจนจะมีประจุเป็นบวก จะเรียกว่าเกลือที่เกิดขึ้น quaternary ammonium salt



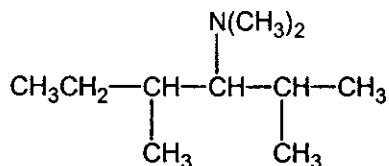
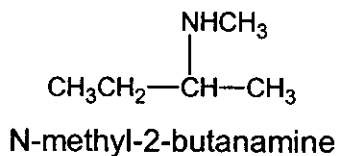
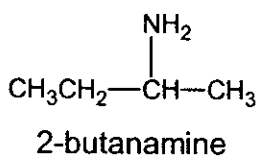
tetraethylammonium iodide

9.1.1. การเรียกชื่อสารประกอบอะมีน (Nomenclature of Amines)

การเรียกชื่อสารประกอบอะมีนตามกฎ IUPAC จะเรียกตามชื่อของโซ่หลักที่มีจำนวนคาร์บอนมากที่สุด แล้วลงท้ายด้วย -amine และหากมีหมู่ alkyl เกาะอยู่บนไนโตรเจน ตำแหน่งที่ของหมู่แทนที่คือ N- ตัวอย่าง

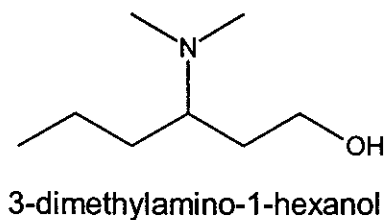
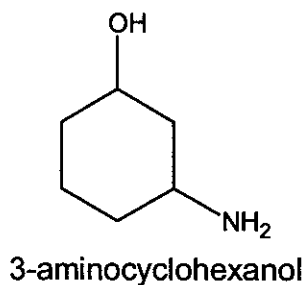
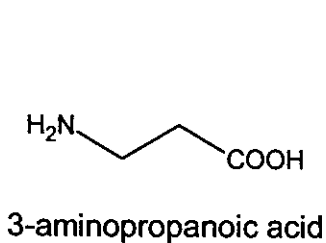


ethan~~e~~ + amine = ethanamine

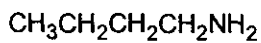


2,4,N,N-tetramethyl-3-hexanamine

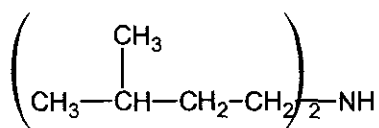
และหากเป็นหมู่แทนที่จะเรียกว่า amino เช่น



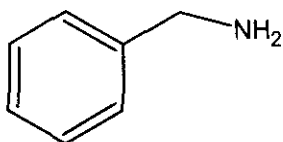
การเรียกชื่อสามัญ (common names) ของสารประกอบอะมีน จะเรียกตามชื่อหมู่อัลคิลและตามด้วย amine และหากมีหมู่ $-\text{NH}_2$ มากกว่า 1 หมู่ให้เติม di-, tri- etc. นำหน้า amine



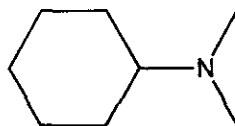
butylamine



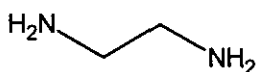
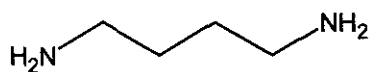
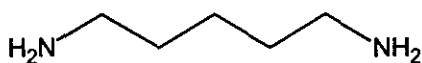
diisopentylamine



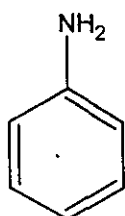
benzylamine



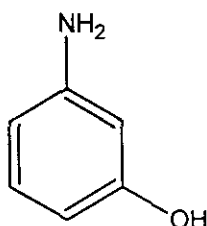
cyclohexyldimethylamine

1,2-ethanediamine
(ethylenediamine)1,4-butanediamine
(putrescine)1,5-pentanediamine
(cadaverine)

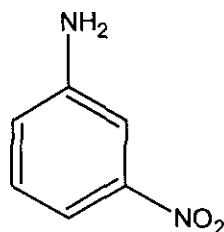
ส่วนการเรียกชื่อสารประกอบแอมโรแมติกอะมีน (aromatic amines) ให้เรียกตามชื่อเฉพาะ หรือ historical name เช่น



aniline

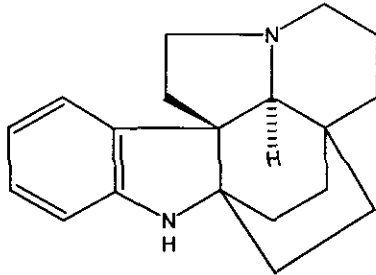


3-aminophenol

3-nitroaniline
(m-nitroaniline)

แบบฝึกหัดที่ 9.1

จงบอกว่าในสารประกอบต่อไปนี้ มีอะมีนประเภทใดอยู่บ้าง

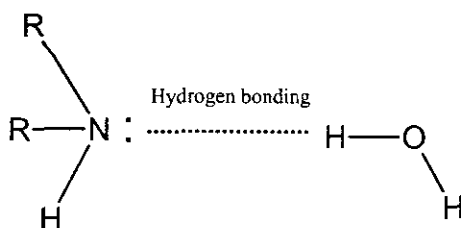


9.1.2. คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอะมีน (Physical Properties of Amines)

สารประกอบอะมีนมักจะมีกลิ่นเหม็นเหมือนคาวปลา เมื่อจำนวนคาร์บอนมากกว่า 3 จะเป็นของเหลว ถึงแม้ว่าสารประกอบอะมีนจะเป็นสารประกอบมีขั้ว แต่จุดเดือดจะต่ำกว่าสารประกอบแอลกอฮอล์ เพราะพันธะไฮโดรเจนระหว่างพันธะ N-H จะไม่แข็งแรงเท่า O-H เนื่องจากไนโตรเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีน้อยกว่าออกซิเจน และเมื่อเปรียบเทียบจุดเดือดของสารประกอบอะมีนประเภทต่างๆ ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันจะพบว่าจุดเดือดของอะมีนประเภทปฐมภูมิ จะสูงกว่าชนิดทุติยภูมิ และชนิดตติยภูมิตามลำดับ เช่น

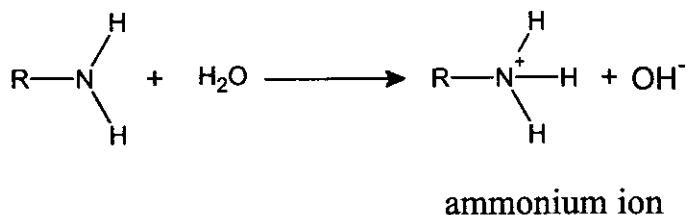
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	มีจุดเดือด คือ	3°C
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$	มีจุดเดือด คือ	37°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$	มีจุดเดือด คือ	48°C
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	มีจุดเดือด คือ	8°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	มีจุดเดือด คือ	97°C

สำหรับสารประกอบอะมีนที่มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 6 อะตอมจะสามารถละลายในน้ำได้ เนื่องจากสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้



9.1.3. ความเป็นเบสของสารประกอบอะมีน (Basicity of Amines)

สารประกอบอะมีนมีฤทธิ์เป็นเบส ดังนั้นจึงสามารถรับโปรตอนจากน้ำได้เป็น ammonium ions ตามสมการ

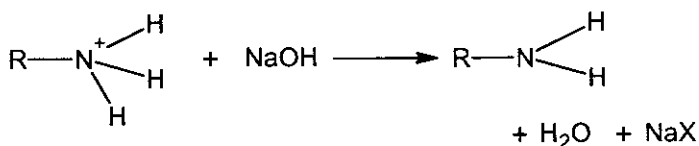


9.1.4. การเตรียมสารประกอบอะมีน (Preparation of Amines)

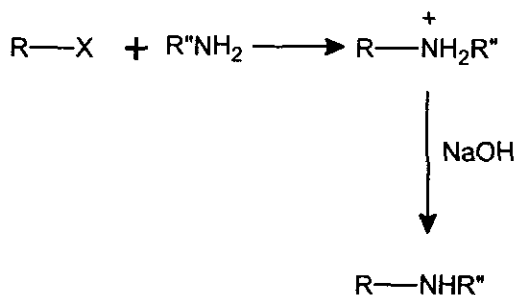
สารประกอบอะมีนสามารถเตรียมได้จากสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ โดยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ หรือปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร สารประกอบเอไมด์ ออกซิม และไนทริล เป็นต้น ซึ่งมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องดังนี้คือ

1. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของประกอบอัลคิลเฮไลด์ (Nucleophilic Substitution of Alkyl Halides)

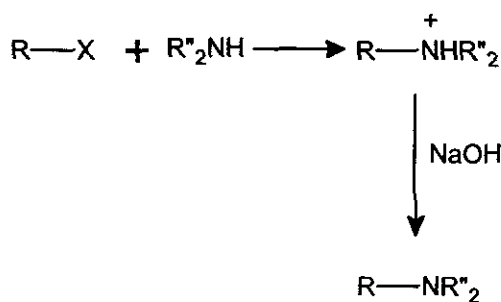
ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ จะเกิดโดยผ่านกลไก S_N2 สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง NH₃ กับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์



สำหรับสารประกอบอะมีนชนิดทุติยภูมิ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างอะมีนชนิดปฐมภูมิ กับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ ตามสมการ

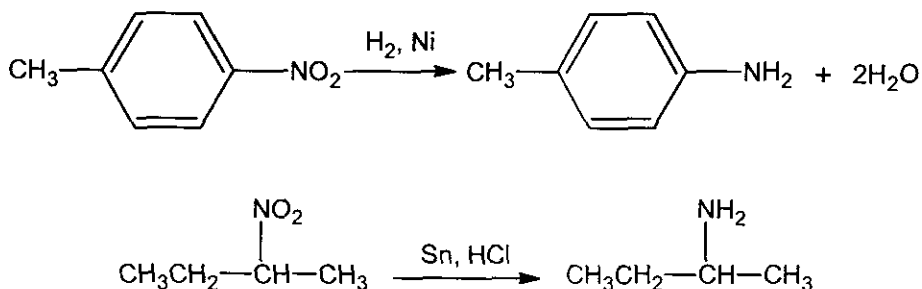


และสารประกอบอะมีนชนิดตติยภูมิ สามารถเตรียมได้จากสารประกอบอะมีนชนิดทุติยภูมิกับสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ เช่น



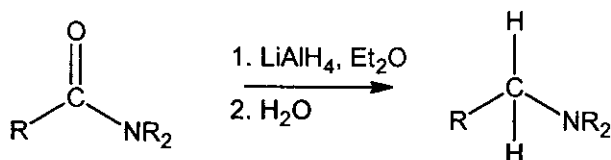
2. ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร (Reduction of Nitro Compounds)

ในการรีดิวซ์สารประกอบไนโตรให้เป็นอะมีนนั้น สามารถใช้รีเอเจนต์ ได้แก่ H_2 เมื่อมีโลหะ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออาจใช้ SnCl_2 หรือ Sn ใน HCl
ตัวอย่าง

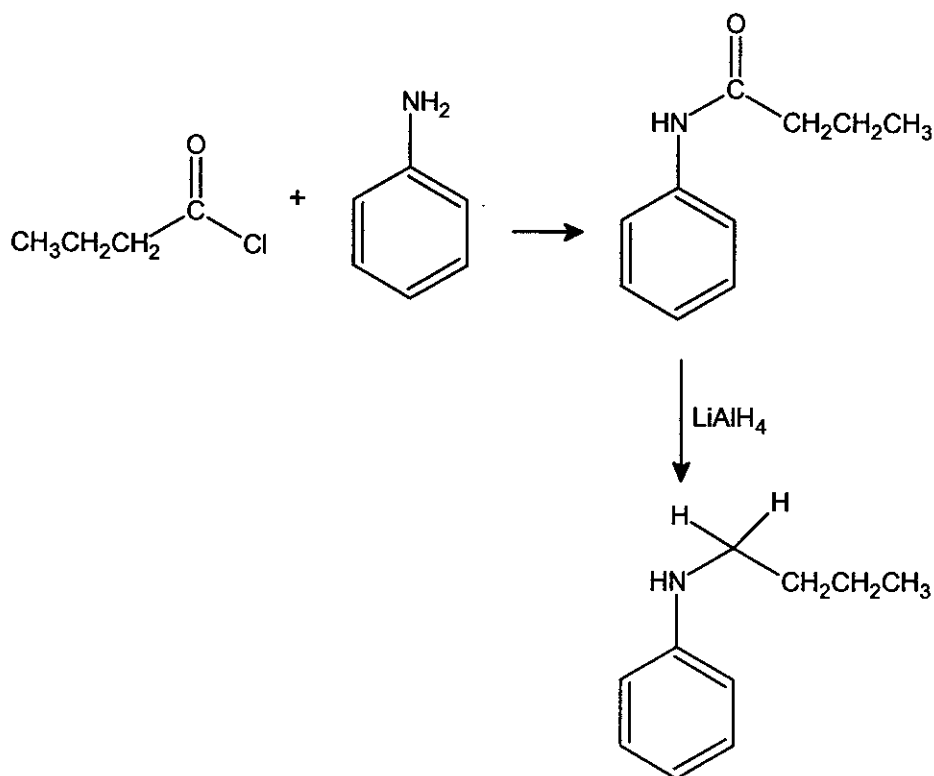


3. ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบเอไมด์ (Reduction of Amides)

ตัวรีดิวซ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอไมด์ ได้แก่ LiAlH_4 (Lithium aluminium hydride, LAH) ตามสมการ

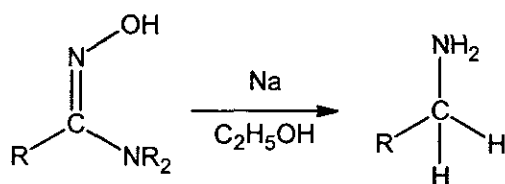


ตัวอย่าง

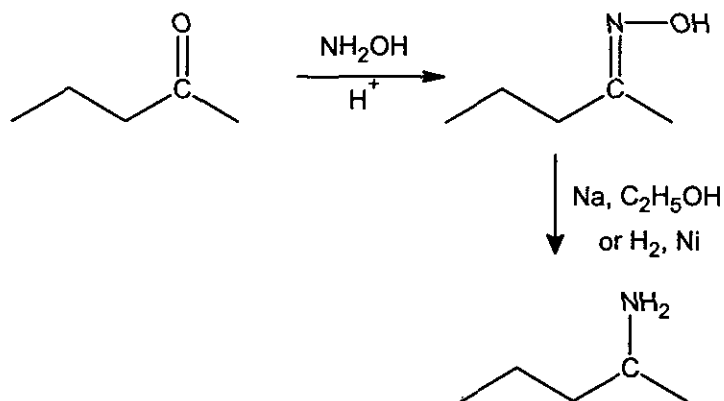


4. ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบออกซิม (Reduction of Oximes)

โดยปฏิกิริยารีดักชันที่ใช้ตัวรีดิวซ์ ได้แก่ โลหะ Na ใน $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ หรือ H_2 ที่มีโลหะ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบออกซิมจะเกิดปฏิกิริยาเป็นอะมีนชนิดปฐมภูมิ ตามสมการ

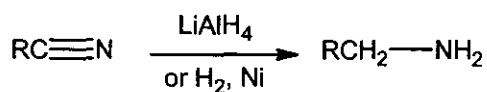


ตัวอย่าง

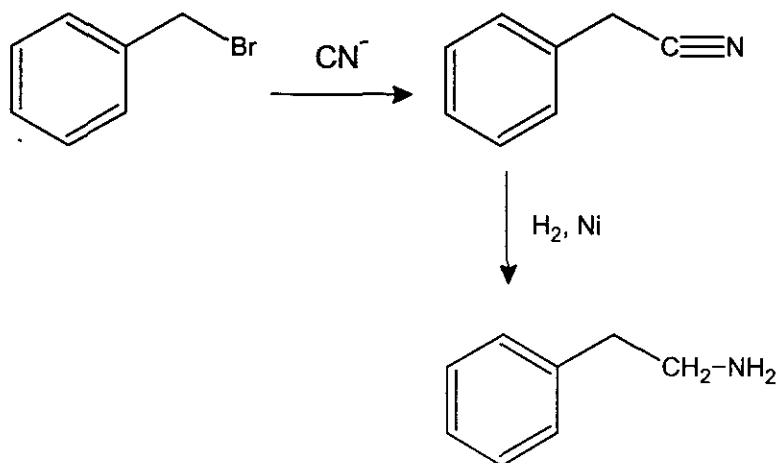


5. ปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบไนทริล (Reduction of Nitriles)

สำหรับปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบไนทริล เพื่อให้ได้สารประกอบอะมีนเป็นผลิตภัณฑ์นั้น จะใช้ตัวรีดิวซ์ ได้แก่ H_2 ที่มีโลหะ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกริยา หรืออาจใช้ LiAlH_4

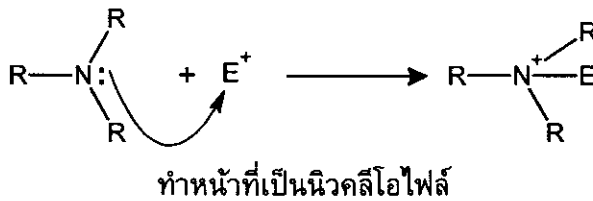
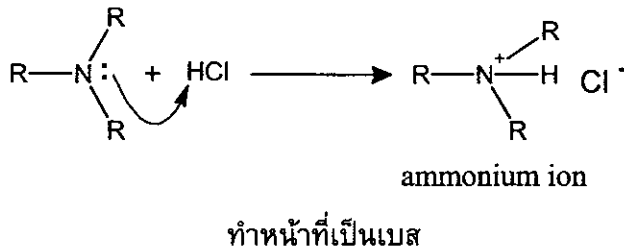


ตัวอย่าง



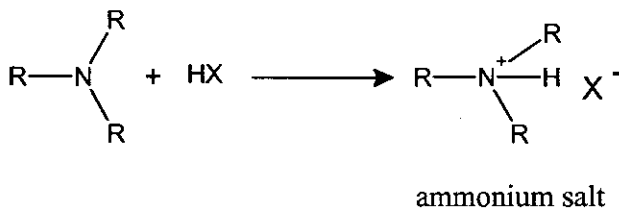
9.1.4. ปฏิกิริยาของสารประกอบอะมีน (Reaction of Amines)

สารประกอบอะมีน สามารถทำหน้าที่ได้ทั้งเป็นเบสและนิวคลีโอไฟล์ เมื่อทำหน้าที่เป็นเบส อะมีนจะทำปฏิกิริยากับ H^+ และเมื่อทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ อะมีนจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไฟล์



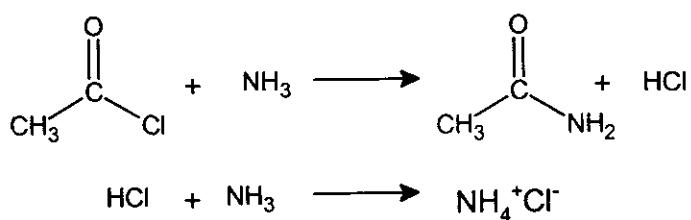
1. ปฏิกิริยากับกรดแก่ (Reaction with Strong Acids)

เมื่อสารประกอบอะมีนทำปฏิกิริยากับกรดแก่ เช่น HCl จะได้เกลือ ammonium ดังสมการ

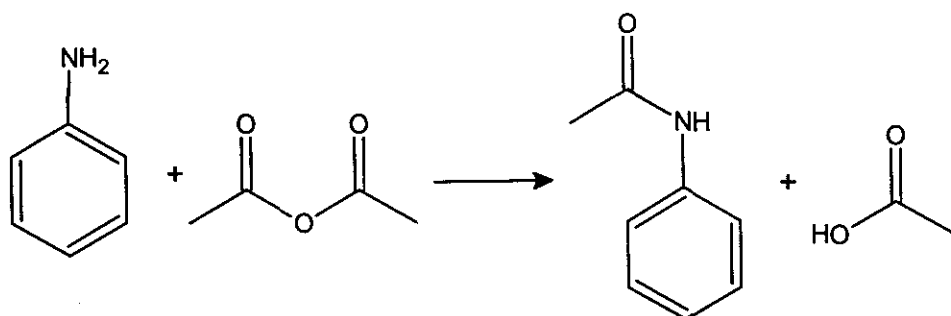


2. ปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

สารประกอบอะมีน สามารถทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์ หรือแอซิดแอนไฮไดรด์ ได้เป็นสารประกอบเอไมด์

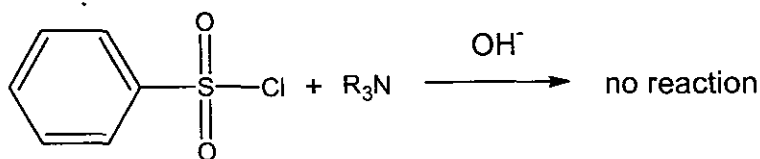
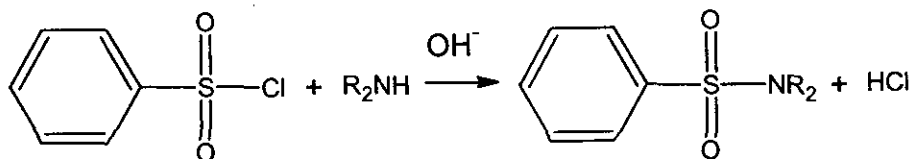
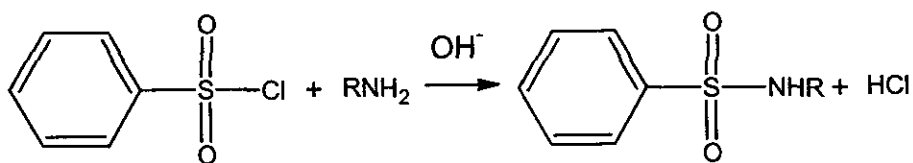


ตัวอย่าง

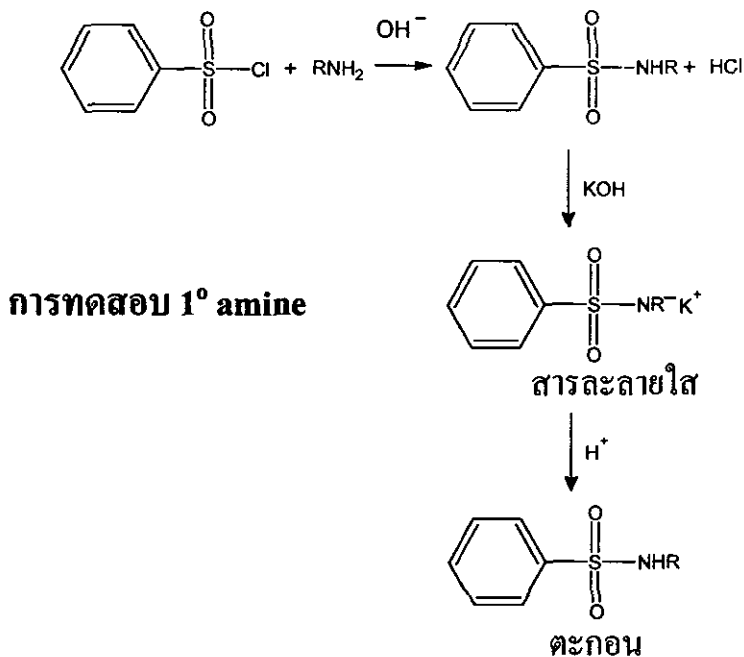


3. ปฏิกริยากับ Benzenesulfonyl Chloride หรือการทดสอบ Hinsburg

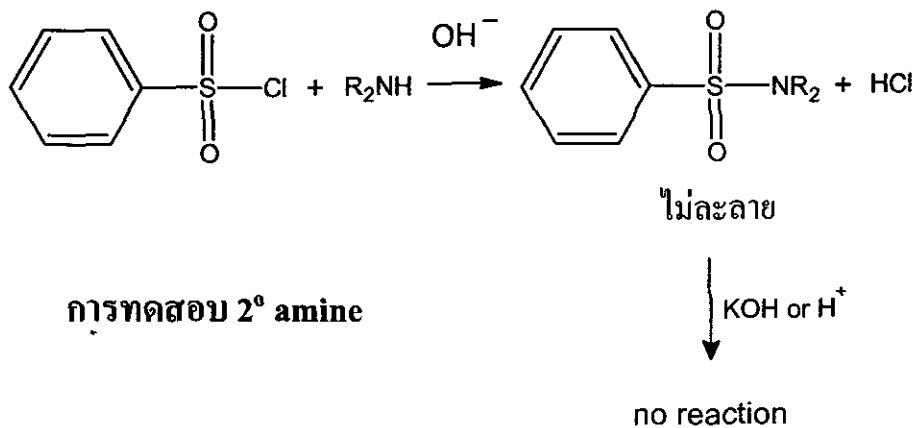
ใช้ในการทดสอบว่าเป็นสารประกอบอะมีนประเภทใด โดยใช้รีเอเจนต์คือ benzenesulfonyl chloride ซึ่งสารประกอบอะมีนแต่ละชนิดจะให้ผลออกมาแตกต่างกันดังนี้คือ



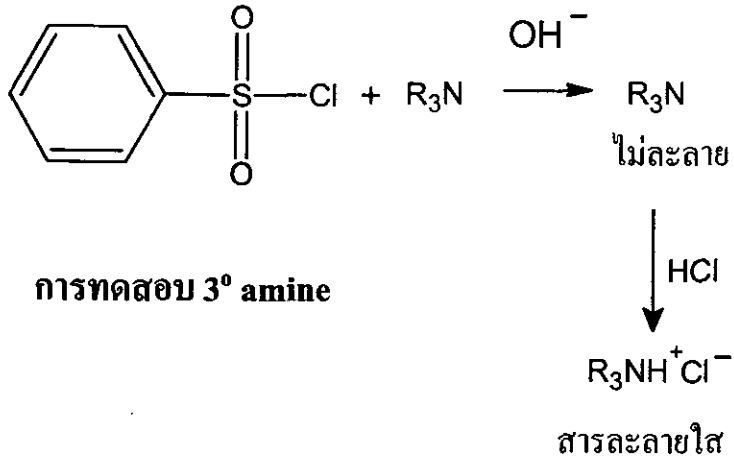
กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง benzenesulfonyl chloride กับสารประกอบอะมีน ชนิดปฐมภูมิ



กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง benzenesulfonyl chloride กับสารประกอบอะมีน ชนิดทุติยภูมิ



กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง benzenesulfonyl chloride กับสารประกอบอะมีน ชนิดตติยภูมิ

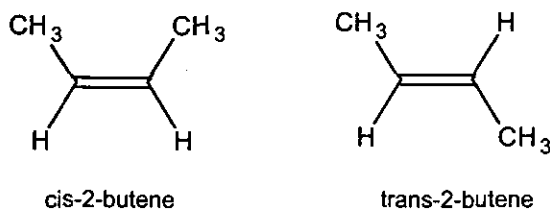


9.2. สเตอริโอเคมี (Stereochemistry)

สเตอริโอเคมี เป็นการศึกษาโครงสร้างที่เป็น 3 มิติของโมเลกุล โดยการพิจารณาถึงรูปร่างต่างๆ ของสารประกอบอินทรีย์ และพลังงานของสารที่มีรูปร่างต่างกัน

9.2.1. สเตอริโอไอโซเมอร์ (Stereoisomers)

คือ สารประกอบที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงของอะตอมในที่ว่างต่างกัน เช่น geometrical isomer ซึ่งจัดว่าเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ชนิดหนึ่ง

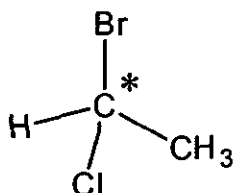


สำหรับที่สามารถเบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ (plane of polarized light) ได้ จะเรียกว่า ออปติคัลไอโซเมอร์ (Optical Isomers) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น Enantiomers และ Diastereomers ในการทำความเข้าใจเกี่ยวกับความหมายของไอโซเมอร์ทั้งสองนี้ จะต้องเข้าใจถึงหลักการและคำจำกัดความที่สำคัญต่างๆ ซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

9.2.2. ไครัล (Chiral)

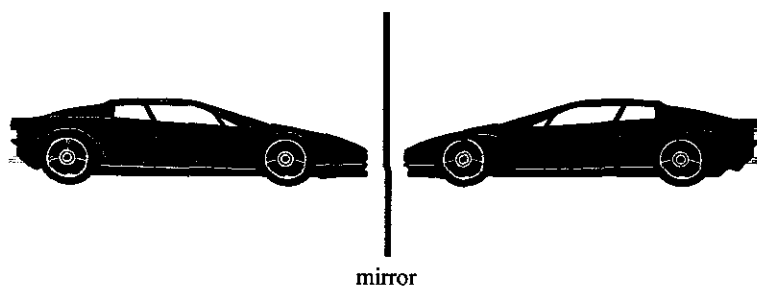
ในภาษกรีก Chiral แปลว่า มือ วัตถุที่เป็นไครัล จะมีภาพในกระจกแตกต่างจากวัตถุเดิม ซึ่งจะซ้อนทับกันไม่สนิท เหมือนกับมือซ้ายและขวา สำหรับวัตถุที่ไม่แตกต่างจากภาพในกระจกของตัวเองและซ้อนทับกันสนิท จะเรียกว่า อะไครัล (achiral) ส่วนคำว่า ไครัลลิตี (chirality) คุณสมบัติของการเป็นภาพในกระจกซึ่งกันและไม่สามารถซ้อนทับกันได้

ไครัลคาร์บอน (chiral carbon) นั้น อะตอมของคาร์บอนจะประกอบไปด้วย 4 แขนที่เกาะอยู่กับอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่ต่างกันทั้ง 4 หมู่ อาจเรียกได้อีกว่า asymmetric carbon atom หรือ chiral center หรือ stereocenter ก็ได้ เช่น



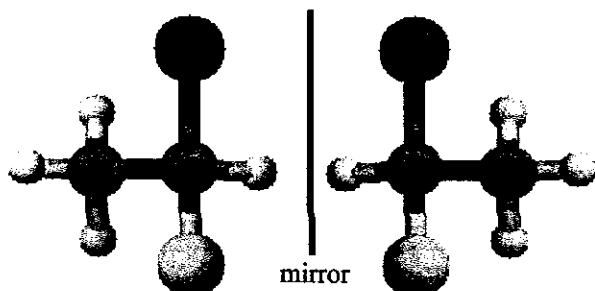
9.2.2. Enantiomers

คือสเตอริโอไอโซเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน แต่อะตอมจัดเรียงตัวในลักษณะที่เป็นภาพในกระจกเงา (mirror image) ซึ่งจะไม่สามารถซ้อนทับกันสนิทได้ (nonsuperimposable) สารประกอบที่เป็นไครัลจะมี enantiomers

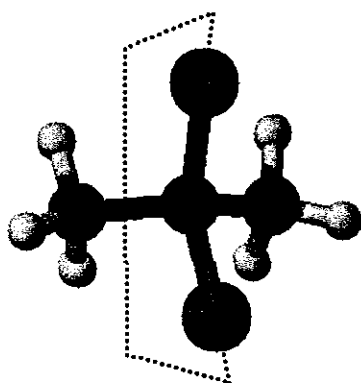


ในการพิจารณาว่าสารประกอบเป็นไครัลหรือไม่นั้น สามารถพิจารณาได้จาก การมีอยู่ของไครัลคาร์บอน ซึ่งถ้าสารประกอบมีไครัลคาร์บอน 1 อะตอม โมเลกุลนั้นจะเป็นไครัล และถ้าสารประกอบมี ไครัลคาร์บอนมากกว่า 1 อะตอม โมเลกุลนั้นอาจจะเป็น หรือไม่เป็นไครัลก็ได้ แต่หากสารประกอบไม่มีไครัลคาร์บอนอยู่เลย โดยทั่วไปโมเลกุลนั้นมักจะเป็น อะไครัล

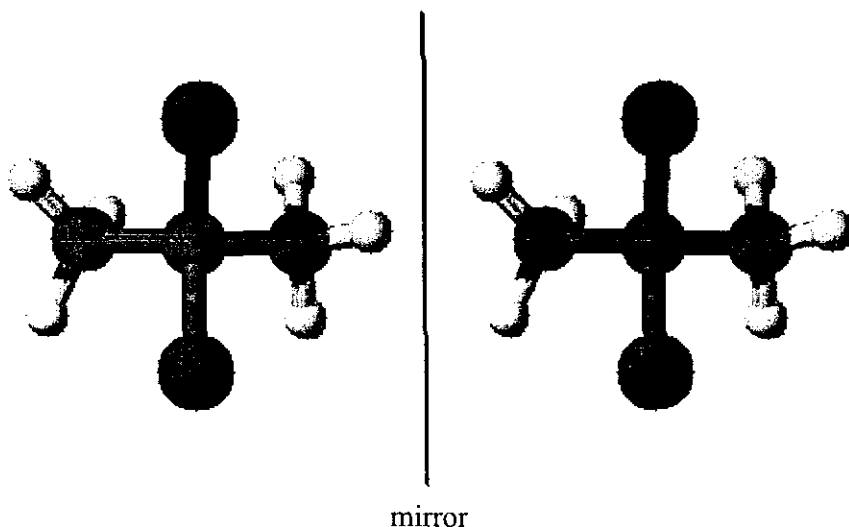
ตัวอย่างของไครัลคาร์บอนและภาพในกระจก ซึ่งซ้อนทับกับโมเลกุลเดิมไม่สนิท



นอกจากนั้นยังสามารถพิจารณาความเป็นไครัลของโมเลกุลได้ จากสมมาตรภายในโมเลกุล ซึ่งหากโมเลกุลมีระนาบสมมาตร (plane of symmetry) โมเลกุลนั้นจะไม่ใช่ไครัล เช่น dichloromethane (CH_2Cl_2)



ระนาบสมมาตร



โมเลกุลและภาพในกระจกซ้อนทับกันสนิท

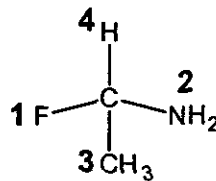
Enantiomers ที่ไม่มีระนาบสมมาตร จะมีคุณสมบัติในการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ได้ ซึ่งจะเรียกโมเลกุลนั้นว่าเป็น optically active แต่สำหรับโมเลกุลที่เป็นอะไครัล จะไม่สามารถหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ได้ เรียกว่า optically inactive

9.2.3. การเรียกชื่อของ Enantiomers

การเรียกชื่อของ enantiomers นี้จะเป็นไปตาม ข้อกำหนดของ Cahn-Ingold-Prelog (CIP) โดยจะเรียกชื่อ enantiomers เป็นแบบ R หรือ S configuration การพิจารณาแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ การกำหนดความสำคัญ (priority) ของหมู่ต่าง ๆ ที่เกาะอยู่กับคาร์บอน และการบอกทิศทางการจัดเรียงตัวของหมู่ต่าง ๆ เหล่านั้น

1. การกำหนดความสำคัญของหมู่ต่าง ๆ ที่เกาะอยู่กับคาร์บอน

หลักเกณฑ์ในการกำหนดความสำคัญของหมู่ต่าง ๆ จะเริ่มจากอะตอมที่มีเลขอะตอมมากกว่าจะมาก่อน เช่น



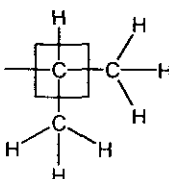
Atomic number ของ N คือ 7

Atomic number ของ F คือ 9

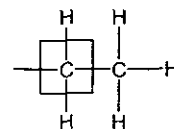
Atomic number ของ C คือ 6

Atomic number ของ H คือ 1

และหากเป็นไอโซโทปของธาตุชนิดเดียวกัน ไอโซโทปที่หนักกว่าจะมีความสำคัญมากกว่า เช่น ^{13}C สำคัญกว่า ^{12}C เป็นต้น และในกรณีที่หมู่ที่เกาะกับคาร์บอนมีความสำคัญเท่ากัน ให้พิจารณาหมู่ถัดไป เช่น

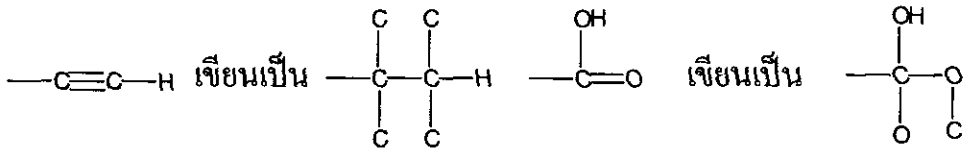
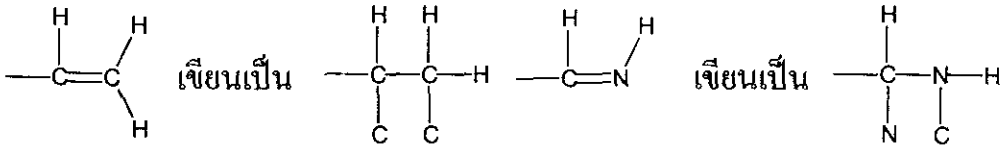


เกาะกับ C 2 อะตอม (สำคัญกว่า)



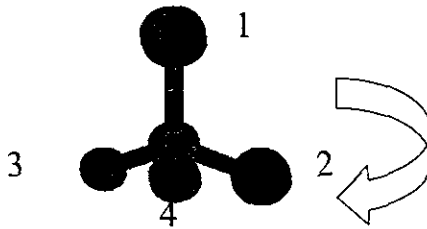
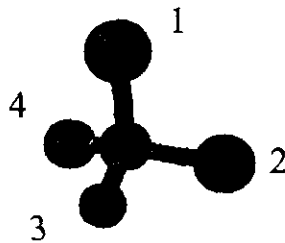
เกาะกับ C เพียง 1 อะตอม

สำหรับพันธะคู่และพันธะสามมีหลักการพิจารณาดังนี้



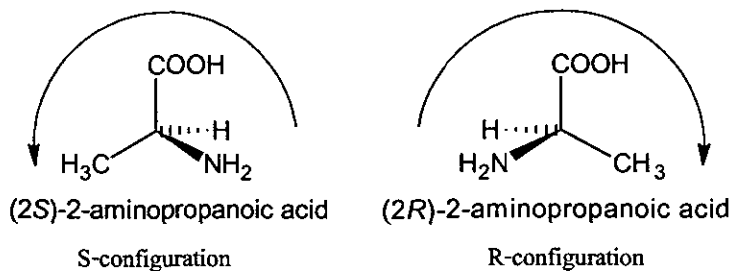
2. การกำหนดทิศทาง

เมื่อกำหนดความสำคัญของหมู่ต่างๆ ได้แล้ว ให้พิจารณาทิศทางการจัดเรียงตัวของหมู่เหล่านั้นโดยหมุนโมเลกุลให้หมู่ที่มีความสำคัญน้อยที่สุด ไปอยู่ไกลที่สุดก่อนแล้วจึงพิจารณาทิศทางการจัดเรียงตัวของอีก 3 หมู่ที่มีความสำคัญสูงขึ้นมา โดยถ้าอยู่ในทิศแบบตามเข็มนาฬิกาจะเรียกว่า R-configuration แต่ถ้าอยู่ในทิศแบบทวนเข็มนาฬิกาจะเรียกว่า S-configuration ดังภาพแสดง



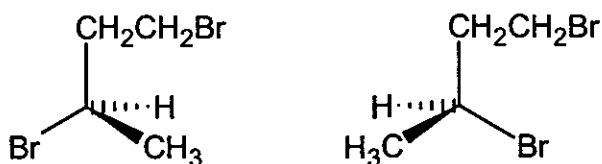
R-configuration

ตัวอย่าง



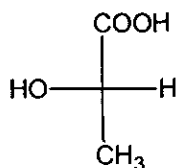
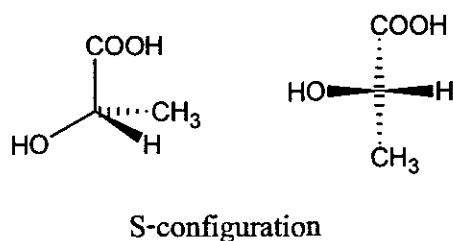
แบบฝึกหัดที่ 9.2

จงระบุ configuration ของสารประกอบทั้งสองต่อไปนี้



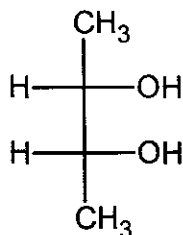
9.2.4. Fisher Projection

สำหรับโมเลกุลของสารประกอบบางชนิด จะนิยมเขียนโครงสร้างเป็นแบบ Fisher Projection ซึ่งเส้นในแนวนอนจะพุ่งเข้ามาหาเรา ในขณะที่เส้นในแนวตั้งจะเป็นพุ่งออกไป ตามภาพ



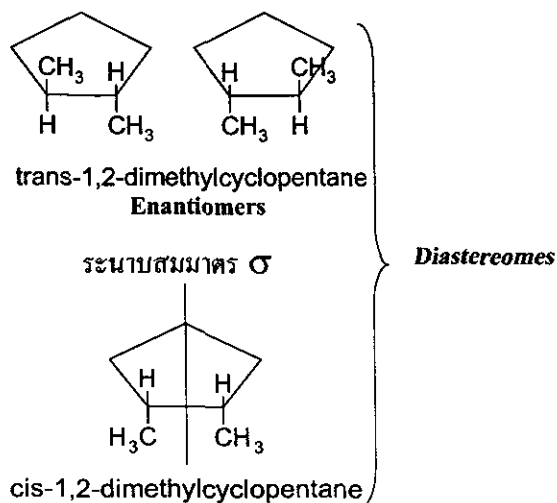
แบบฝึกหัดที่ 9.3

จงบอก R,S configuration ของสารประกอบต่อไปนี้

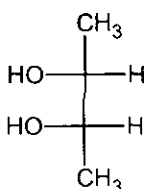


9.2.5. Diastereomers

สเตอริโอไอโซเมอร์ที่ไม่เป็นภาพสะท้อนในกระจกซึ่งกันและกัน อาจมีระนาบสมมาตรหรือไม่มีก็ได้ จะเรียกว่า diastereomers เช่น geometrical isomer หรือโมเลกุลที่มี chiral carbon มากกว่า 1 อะตอม หรือ สารประกอบที่เป็นวง เป็นต้น

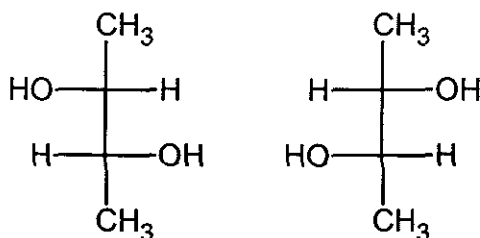


สารประกอบ meso จะเป็นสารประกอบมีไครัลคาร์บอน มากกว่า 1 ตำแหน่ง แต่มีระนาบสมมาตรภายในโมเลกุล ดังนั้นโมเลกุลจึงเป็นอะไครัล เช่น meso-2,3-butanediol



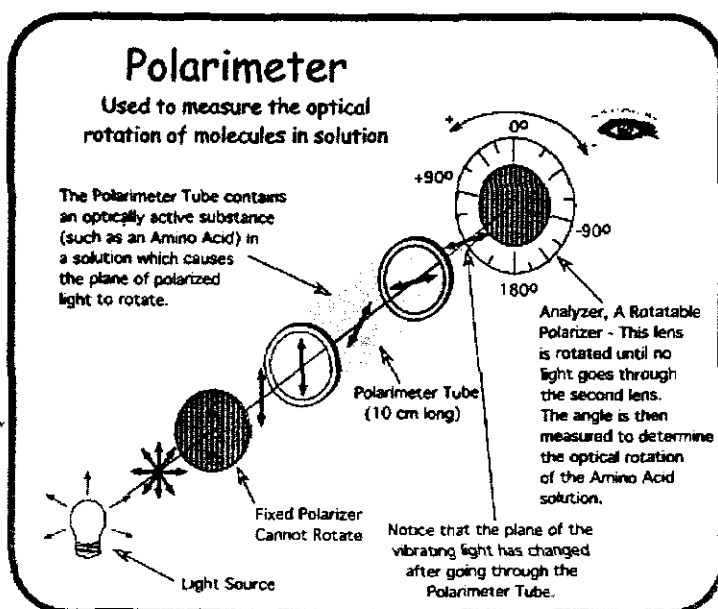
แบบฝึกหัดที่ 9.4

จงบอกความเป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ของสารประกอบคู่ต่อไปนี้



9.2.6. การวัดความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ (Optical Activity)

การวัดความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ จะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Polarimeter ซึ่งหากโมเลกุลสามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางขวามือหรือตามเข็มนาฬิกา จะเรียกว่า dextrorotatory ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์เป็น (+) หรือ (d) แต่หากโมเลกุลสามารถหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้ายมือหรือทวนเข็มนาฬิกาจะเรียกว่า levorotatory ซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น (-) หรือ (l) สิ่งที่ต้องการวัดคือ มุมของการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ โดยมุมที่หมุนไปนี้เรียกว่า angle of rotation (α) ซึ่งจะขึ้นกับ ความเข้มข้นของสาร ระยะทางที่แสงผ่าน และอุณหภูมิ



9.2.7. ค่าการหมุนจำเพาะ (Specific Rotation)

ค่าการหมุนจำเพาะของสารประกอบแต่ละชนิดที่มี optical activity สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{C \cdot l}$$

$[\alpha]$ = specific rotation

α = angle of rotation

l = path length, decimeter

(1 dm = 10 cm)

C = concentration (g / mL)

ตัวอย่างการคำนวณ

สาร A เข้มข้น 6.15 g / 200 mL นำไปวัดโดยใช้หลอดแก้วยาว 5 cm วัดมุมของแสงโพลาไรส์ที่เบี่ยงเบนไปได้ $+1.2^\circ$ จงคำนวณหาค่าการหมุนจำเพาะ

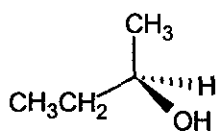
$$\begin{aligned} [\alpha] &= \frac{\alpha}{C \cdot l} \\ &= \frac{(+1.2)}{(6.15\text{g}/200 \text{ mL})(0.5 \text{ dm})} \\ &= +78.05^\circ \end{aligned}$$

แบบฝึกหัดที่ 9.5

จงบอกค่าการหมุนจำเพาะของ Enantiomer ของสาร A ในตัวอย่างการคำนวณข้างต้น

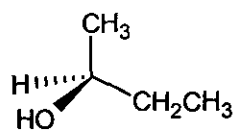
9.2.8. สารผสมเรซิมิก (Racemic Mixture)

เป็นสารผสมของ enantiomers ที่ผสมในอัตราส่วนเท่าๆ กัน เช่น (R)- และ (S)-2-butanol ที่ผสมกันในอัตราส่วนไอโซเมอร์ละ 50% สารผสมเรซิมิกนี้จะไม่เกิดการเบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ ดังนั้นจะเป็นสาร optically inactive



(R)-(-)-2-butanol

$$\alpha = -13.5^\circ$$



(S)-(+)-2-butanol

$$\alpha = +13.5^\circ$$

เอกสารอ้างอิง

1. Fox, M.A. and Whitesell, J.K. Core Organic Chemistry Jones and Bartlett, Massachusetts, **1997**.
2. McMerry, J. and Castellion, M. E. Fundamental of Organic and Biological Chemistry 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey, **1996**.
3. Morrison, R.T. and Boyd, R. N. Organic Chemistry 6th ed. Prentice Hall, New Jersey, **1992**.
4. Solomons, T.G. and Fryhle, C. B. Organic Chemistry 8th ed. John Wiley & Sons New York, **2003**.
5. Wade, L.G. Organic Chemistry 4th ed. Prentice Hall, New Jersey, **1999**.