

# **เคมีอินทรีย์**

**ผศ.ดร.สันติ ตักดาร์ตัน**

**สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

# เคมีอินทรีย์

102105

ผศ.ดร.สันติ ศักดารัตน์

สงวนลิขสิทธิ์

- พิมพ์ครั้งที่ 1 พ.ศ. 2539 จำนวน 500 เล่ม
- พิมพ์ครั้งที่ 2 พ.ศ. 2540 จำนวน 500 เล่ม
- พิมพ์ครั้งที่ 3 พ.ศ. 2542 จำนวน 500 เล่ม
- พิมพ์ครั้งที่ 4 พ.ศ. 2544 จำนวน 500 เล่ม
- พิมพ์ครั้งที่ 5 พ.ศ. 2547 จำนวน 500 เล่ม
- พิมพ์ครั้งที่ 6 พ.ศ. 2550 จำนวน 500 เล่ม

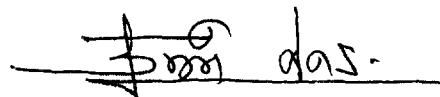
จัดพิมพ์โดย

ศูนย์บรรณสารและสื่อการศึกษา

## คำนำ

หนังสือเคมีอินทรีย์ (102105) เล่มนี้ ผู้เขียนและเรียบเรียงมีความมุ่งหมายเพื่อใช้ประกอบการสอนวิชาเคมีอินทรีย์ระดับพื้นฐาน เพื่อให้นักศึกษาที่จะต้องศึกษาวิชาเคมีอินทรีย์เป็นพื้นฐานใช้ประกอบการเรียนที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งระบบการศึกษาเป็นแบบไตรภาค (Trimester) ภาคการศึกษาหนึ่ง ๆ มีระยะเวลาการศึกษาประมาณ 12 สัปดาห์ สำหรับวิชาเคมีอินทรีย์พื้นฐานนี้ กำหนดให้มีการเรียนการสอน 3 ชั่วโมงต่อสัปดาห์ (3 หน่วยกิต) รวม 36 ชั่วโมงต่อภาคการศึกษาหนึ่ง ๆ ดังนั้นเพื่อให้เนื้อหาวิชาสอดคล้องกับระยะเวลาต่อภาคการศึกษาหนึ่ง ๆ ผู้เขียนจึงได้พยายามครอบคลุมเนื้อหาตั้งแต่หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์; สารปีโตรเคมี การเรียกชื่อ สมบัติ ปฏิกิริยา และการเตรียมของสารเคมีอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอน; อัลคิลเฮไลด์; แอลกอฮอล์; อัลดีไฮด์และคีโตน; กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์; อะมีนและเอไมด์; และสเตอริโอเคมี อย่างย่อ ๆ เน้นเฉพาะเนื้อหาที่สำคัญ ๆ ในระดับพื้นฐานเท่านั้น หากนักศึกษาต้องการที่จะศึกษารายละเอียดเพิ่มเติมในแต่ละบทเรียนก็สามารถทำได้โดยศึกษาได้จากหนังสืออ้างอิงที่ได้ระบุไว้ให้ท้ายหนังสือเล่มนี้จากห้องสมุดการศึกษามหาวิทยาลัยต่าง ๆ ล่วงหน้าก่อนเข้าฟังการบรรยาย ตลอดจนการฝึกหัดทำแบบฝึกหัดแต่ละบทจะช่วยให้ นักศึกษาเข้าใจในบทเรียนและเนื้อหาของวิชานี้มากขึ้น หนังสือเล่มนี้เป็นเพียงภาคทฤษฎีเท่านั้น การเป็นนักวิทยาศาสตร์หรือการศึกษาทางวิทยาศาสตร์ จะต้องทำการทดลองปฏิบัติและค้นคว้าเพิ่มเติมเพื่อให้มีความสัมพันธ์กันระหว่างภาคทฤษฎีและการปฏิบัติ ผู้เขียนจึงได้เขียนและเรียบเรียงเอกสารประกอบการสอนปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ขึ้นมาอีกหนึ่งเล่มเพื่อให้นักศึกษาใช้เป็นคู่มือทำการทดลอง เป็นการโยงเอาทฤษฎีมาเกี่ยวพันกับการปฏิบัติ ซึ่งจะช่วยเน้นให้เห็นว่าทฤษฎีเป็นผลที่ได้มาจากการทดลอง

หวังเป็นอย่างยิ่งว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอนและ เสริมความรู้ความเข้าใจแก่นักศึกษาที่สนใจในวิชานี้ และต้องขออภัยหากผู้อ่านพบข้อบกพร่องหรือมีข้อเสนอแนะใดๆ ในหนังสือเล่มนี้ โปรดกรุณาแจ้งให้ทราบด้วย เพื่อการปรับปรุงแก้ไขในโอกาสต่อไป ขอขอบพระคุณสำหรับคำแนะนำแก้ไข



(ผศ.ดร.สันติ สักคารัตน์)

อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี

สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กันยายน 2547

## สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีสูตรโครงสร้างของวิชาเคมีอินทรีย์	2
1.3 การพัฒนาของสูตรโครงสร้าง	3
1.4 พันธะเคมี	4
1.4.1 พันธะเชิงไอออน	4
1.4.1 พันธะโคเวเลนต์	5
1.5 เรโซแนนซ์	6
1.6 กลศาสตร์ควอนตัม	7
1.7 อะตอมมิกออร์บิทัล	8
1.8 โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล	11
1.9 ไฮบริไดเซชัน	13
1.9.1 $sp^3$ -ไฮบริไดเซชัน : โครงสร้างของมีเทน	14
1.9.2 $sp^2$ -ไฮบริไดเซชัน : โครงสร้างของเอทิลีน	17
1.9.3 $sp$ -ไฮบริไดเซชัน : โครงสร้างของอะเซทิลีน	20
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 1	22
บทที่ 2 สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	24
2.1 การแบ่งประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอน	24
2.2 หมู่ฟังก์ชันนัล	25
2.3 หมู่อัลเคนและอัลคิล : ไอโซเมอร์	26
2.4 การเรียกชื่อสารประกอบอัลเคน	29
2.5 ไซโคลอัลเคน	31
2.6 คอนฟอร์เมชันของอัลเคน	33
2.7 คอนฟอร์เมชันของไซโคลอัลเคน	34
2.8 พันธะในแนวแกนและในแนวศูนย์สูตรของไซโคลเฮกเซน	35
2.9 ปฏิกิริยาของอัลเคน	37
2.9.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้	37
2.9.2 ปฏิกิริยาการแตกไฮโดรเจน	37
2.9.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจน	37

	หน้า
3.0 กลไกของปฏิกิริยา	39
แบบฝึกหัดบทที่ 2	40
บทที่ 3 อัลคีนและอัลไคน์	42
3.1 การเรียกชื่อสารประกอบอัลคีน	43
3.2 การเรียกชื่อสารประกอบอัลไคน์	44
3.3 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีนและอัลไคน์	44
3.4 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตของอัลคีน	45
3.5 การสังเคราะห์อัลคีน	46
3.5.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคิลเฮไลด์	46
3.5.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์	46
3.6 ความเป็นกรดของอัลไคน์	48
3.7 การสังเคราะห์อัลไคน์	48
3.7.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคิลเฮไลด์	49
3.7.2 ปฏิกิริยาการแทนที่	49
3.8 ปฏิกิริยาของอัลคีน	50
3.8.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน	50
3.8.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มเฮไลเจน	50
3.8.3 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์	50
3.8.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำ	51
3.8.5 ปฏิกิริยาการเพิ่มกรดซัลฟูริก	51
3.8.6 กลไกปฏิกิริยาการเพิ่มของอัลคีนและการอธิบายกฎของมาร์คอฟนิกอฟ	52
3.8.7 ปฏิกิริยาเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์แบบฟรีแรดดิคัลในทิศทางตรงข้ามกับกฎของมาร์คอฟนิกอฟ	54
3.8.8 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน	55
3.9 โพลีเมอร์	58
3.10 ปฏิกิริยาของอัลไคน์	61
3.10.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนกันอัลไคน์	62
3.10.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์กับอัลไคน์	63
3.10.3 ปฏิกิริยาการเพิ่มโบรมีนและคลอรีนกับอัลไคน์	63
3.10.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำกับอัลไคน์	64

	หน้า
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3	65
บทที่ 4 สารประกอบอะโรเมติก	68
4.1 บทนำ	68
4.2 โครงสร้างโมเลกุลของเบนซีนที่เสนอโดยเคคูเล่	68
4.3 ทฤษฎีสัมัยใหม่เกี่ยวกับโครงสร้างของเบนซีน	70
4.3.1 การอธิบายโครงสร้างของเบนซีนโดยใช้ทฤษฎีเรโซแนนซ์	70
4.4 สมบัติของสารอะโรเมติก	71
4.5 การเรียกชื่อสารประกอบอะโรเมติก	73
4.6 ปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรเมติก	76
4.6.1 ปฏิกิริยาเฮโลเจเนชันของเบนซีน	77
4.6.2 ปฏิกิริยาไนเตรชัน	78
4.6.3 ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเบนซีน	79
4.6.4 ปฏิกิริยาฟรีเซลล์กราฟท์อัลคิลเลชัน	80
4.6.5 ปฏิกิริยาฟรีเซลล์กราฟท์เอสซิลเลชัน	81
4.7 อิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่ข้างแหวนของเบนซีนมีผลต่อการเข้าทำ ปฏิกิริยาแทนที่ของหมู่ต่อไปอย่างไร	83
4.8 ปีโตรเลียม	98
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4	103
บทที่ 5 อัลคิลเฮไลด์	105
5.1 การเรียกชื่อ	106
5.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคิลเฮไลด์	107
5.3 การเตรียมอัลคิลเฮไลด์	108
5.3.1 จากปฏิกิริยาเฮโลเจเนชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน	109
5.3.2 จากปฏิกิริยาการเพิ่มเฮโลเจนของอัลคีนหรืออัลไคน์	110
5.3.3 จากปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคีน	111
5.3.4 เตรียมจากแอลกอฮอล์	111
5.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์	112
5.4.1 ประเภทของตัวทำปฏิกิริยา	112
5.4.2 ประเภทของการแตกพันธะ	113
5.4.3 ประเภทของปฏิกิริยา	113

5.5 ปฏิกริยาของอัลคิลเฮไลด์	114
5.5.1 ปฏิกริยาการเกิดแอลกอฮอล์	115
5.5.2 ปฏิกริยาการเกิดอีเทอร์	115
5.5.3 ปฏิกริยาการเกิดอะมีน	116
5.5.4 ปฏิกริยาการเกิดตัวเข้าทำปฏิกริยา “กรินยาร์ด”	116
5.6 กลไกของปฏิกริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์	119
5.6.1 กลไกของปฏิกริยาแบบ $S_N2$	120
5.6.2 กลไกของปฏิกริยาแบบ $S_N1$	124
5.7 ปฏิกริยาการจัดไฮโดรเจนเฮไลด์	128
5.7.1 กลไกของปฏิกริยาแบบ E2	128
5.7.2 กลไกของปฏิกริยาแบบ E1	130
5.7.3 การแข่งขันกันในการที่จะเกิดปฏิกริยาแบบการแทนที่หรือการจัด	134
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 5	134
บทที่ 6 แอลกอฮอล์ฟีนอลและอีเทอร์	136
6.1 การเรียกชื่อสารประกอบพวกแอลกอฮอล์	139
6.2 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์	142
6.3 สภาพกรดของแอลกอฮอล์และฟีนอล	147
6.4 การสังเคราะห์แอลกอฮอล์	148
6.4.1 ปฏิกริยาการเพิ่มน้ำกับอัลคีน	149
6.4.2 ปฏิกริยาการแทนที่ของอัลคิลเฮไลด์กับไฮดรอกไซด์ไอออน	149
6.4.3 ปฏิกริยารีดักชันของหมู่คาร์บอนิล	149
1. ปฏิกริยารีดักชันของอัลคิไฮด์และคีโตน	150
2. ปฏิกริยารีดักชันของเอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิก	151
6.4.4 ปฏิกริยาการเพิ่มตัวเข้าทำปฏิกริยา “กรินยาร์ด” เข้ากับหมู่คาร์บอนิล	151
6.4.5 ปฏิกริยาออกซิเมอร์คูเรชันดีเมอร์คูเรชัน	154
6.4.6 ปฏิกริยาไฮโดรบอเรชันออกซิเดชัน	156
6.5 การสังเคราะห์อีเทอร์	160
6.5.1 ปฏิกริยาการจัดน้ำระหว่างโมเลกุลของแอลกอฮอล์	160
6.5.2 ปฏิกริยาวิลเลียมสัน	161
6.6 ปฏิกริยาของแอลกอฮอล์	163
6.6.1 สภาพความเป็นกรดของแอลกอฮอล์	147
6.6.2 ปฏิกริยาการจัดน้ำของแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารพวกอัลคีน	163

6.6.3 ปฏิบัติการเปลี่ยนสารพวกแอลกอฮอล์ให้เป็นสารพวก อัลคิลเฮไลด์	164
6.6.4 ปฏิบัติการออกซิเดชัน	169
6.7 ปฏิบัติการของอีเทอร์	171
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 6	174
บทที่ 7 อัลคิลไฮด์และคีโตน	176
7.1 การเรียกชื่ออัลคิลไฮด์และคีโตน	176
7.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคิลไฮด์และคีโตน	179
7.3 การสังเคราะห์สารประกอบอัลคิลไฮด์	182
1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ	182
2 โอโซโนไลซิสของอัลคีน	183
3. จากปฏิกิริยารีดักชันของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก	184
7.4 การสังเคราะห์คีโตน	186
1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ	187
2 โอโซโนไลซิสของอัลคีน	187
3 จากปฏิกิริยาฟรีเคิล-คราฟท์สเอซินเลชัน	187
4 จากปฏิกิริยาไฮเดชันของแอลไคน์	188
5 จากไนทริล	189
6 จาก Lithium Dialkylcuprate	190
7.5 ปฏิบัติการของอัลคิลไฮด์และคีโตน	190
1 ปฏิบัติการเพิ่มหมู่เมทิลไฮไฟลด์ลงที่หมู่คาร์บอนิก	191
1.1 ปฏิบัติการระหว่างแอลคิลไฮด์หรือคีโตนกับกรีนวูดรีเอเจนต์	192
1.2 ปฏิบัติการระหว่างแอลคิลไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกโนลิเทียม	193
1.3 ปฏิบัติการระหว่างแอลคิลไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกนโนซิงค์	193
2. ปฏิบัติการรีดักชัน	195
3. ปฏิบัติการกับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย	196
3.1 ปฏิบัติการกับอะมีน	196
3.2 ปฏิบัติการกับไฮดราซีน 2,4 ไดไนโตรฟีนิลไฮดราซีน ไฮดรอกซิอะมีนและเซมิคาร์บาไซด์	197
4. ปฏิบัติการเติมไฮโดรเจนไซยาไนด์	199
5. ปฏิบัติการออกซิเดชันของสารประกอบอัลคิลไฮด์และคีโตน	200
6. ปฏิบัติการรีดักชันของสารประกอบอัลคิลไฮด์และคีโตน	201



	หน้า
7. ปฏิกิริยารีดักชันของอัลฟ-คีทเนอ์	202
8. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ $\alpha$ -Carbon ของหมู่คาร์บอนิล	203
8.1 ปฏิกิริยาอัลคอลล	205
8.2 ปฏิกิริยาครอสอัลคอลล	208
8.3 ปฏิกิริยาการเกิดเป็นวงโดยปฏิกิริยา Aldol condensation	209
8.4 ปฏิกิริยาการเกิดแฮโลฟอร์ม	210
8.5 ปฏิกิริยาการเกิดเฮมิอะซีตาล (Hemiacetal) และอะซีตาล (Acetal)	213
8.6 ปฏิกิริยาการเกิด Thioacetal	215
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 7	217
บทที่ 8 กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	220
8.1 การเรียกชื่อ	221
8.1.1 กรดคาร์บอกซิลิก	221
8.1.2 กรดไคคาร์บอกซิลิก	224
8.1.3 เอสเทอร์	227
8.1.4 เอไมด์	228
8.2 คุณสมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	230
8.2.1 กรดคาร์บอกซิลิก	230
8.2.2 เอสเทอร์	230
8.3 การเตรียมกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	234
8.3.1 กรดคาร์บอกซิลิก	234
1 จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน	234
2 โดยการออกซิเดชันของอัลคีนเบนซีน	235
3 โดยการออกซิเดชันแอลดีไฮด์หรือแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ	235
4. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทิลคีโตน	236
5. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของสารประกอบไซยาโนไฮดริน และไนทริล	236
6. ปฏิกิริยาการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ลงในกรีนาร์รีเอเจนต์	237
8.3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก	238
1. แอซิดแอนไฮไดรด์	238
2. แอซิดแอนไฮไดรด์	238
3. เอสเทอร์	239
4. เอไมด์	240
5. ไนทริล	241

	หน้า
8.4 ปฏิกริยาของกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์	242
8.4.1 ปฏิกริยาของกรดคาร์บอกซิลิก	242
(1) ปฏิกริยากับโลหะหรือเบส	242
(2) ปฏิกริยารีดักชัน	243
(3) ปฏิกริยาการสังเคราะห์เอซิลคลอไรด์	243
(4) ปฏิกริยาการสังเคราะห์คาร์บอกซิลิกแอซิดแอนไฮไดรด์	244
(5) ปฏิกริยาการสังเคราะห์เอสเทอร์	245
(6) ปฏิกริยาการเกิดเอไมด์	246
(7) ปฏิกริยาการจัดการบ่อนไดออกไซด์จากกรดคาร์บอกซิลิก	247
(8) ปฏิกริยาการเกิดกรดแอลฟาแฮโล	248
8.4.2 ปฏิกริยาของอนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก	251
(1) ปฏิกริยาของแอซิดคลอไรด์	251
(2) ปฏิกริยาแอนไฮไดรด์	252
(3) ปฏิกริยาของเอสเทอร์	253
(4) ปฏิกริยาของเอไมด์	256
(5) ปฏิกริยาของไนทริล	257
8.5 ไขมัน น้ำมัน ผงซักฟอกและสบู่	257
8.5.1 ไขมันและน้ำมัน	257
8.5.2 สบู่	261
8.5.3 ผงซักฟอก	263
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 8	266
บทที่ 9 อะมีนและสเตอริโอเคมี	268
9.1 การเรียกชื่อ	268
9.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอะมีน	270
9.3 การเตรียมอะมีน	272
9.3.1 โดยผ่านปฏิกริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์	272
9.3.2 จากปฏิกริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร	274
9.3.3 จากปฏิกริยารีดักชันของสารพวกเอไมด์ oximes และ nitriles	275
9.4 ปฏิกริยาของอะมีน	276
9.4.1 ปฏิกริยาของอะมีนกับกรดแก่	276
9.4.2 ปฏิกริยาของอะมีนกับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก	277

	หน้า
9.4.3 ปฏิกิริยาของอะมีนกับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์	277
9.5 สเตอริโอเคมี	279
9.5.1 สเตอริโอไอโซเมอร์	279
9.5.1.1 อีแนนติโอเมอร์	279
9.5.1.2 การเรียกชื่ออีแนนติโอเมอร์ตามระบบ (R-S)	284
9.5.1.3 ไดแอสเตอริโอเมอร์	288
9.5.2 การวัด Optical Activity และค่าการหมุนจำเพาะ	289
9.5.2.1 ชนิดของ Optical Activity	289
9.5.2.2 ค่าการหมุนจำเพาะ	290
9.5.3 สารผสมเรซิมิก	291
แบบฝึกหัดบทที่ 9	292
หนังสืออ้างอิง	294

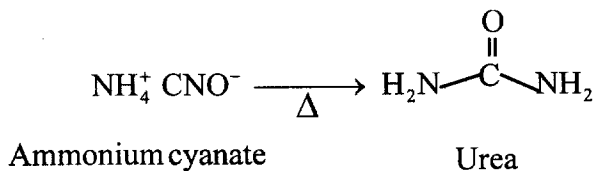
## บทที่ 1

### หลักการและทฤษฎีทั่วไปของเคมีอินทรีย์

#### 1.1 บทนำ

เคมีอินทรีย์ เป็นแขนงวิชาเคมีของสารประกอบที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นสารประกอบที่มาจากสิ่งที่มีชีวิตในโลกนี้ สิ่งที่มีชีวิตในโลกนี้ทั้งหมดล้วนเกิดจากสารเคมีอินทรีย์ อาหารที่เรารับประทาน ยารักษาโรค ไม้ กระดาษ พลาสติก เส้นใยสังเคราะห์ น้ำหอม สบู่ ผงซักฟอก สีย้อม วิตามิน น้ำตาล โปรตีน วัตถุระเบิด ยาฆ่าแมลงและปุ๋ย สารเหล่านี้ล้วนเป็นสารเคมีอินทรีย์

ประวัติของวิชาเคมีอินทรีย์เริ่มต้นในกลางศตวรรษที่ 17 เมื่อนักเคมีในสมัยนั้นได้สังเกตเห็นถึงความแตกต่างที่ไม่สามารถอธิบายได้ของสารประกอบสองพวก พวกแรกได้แก่ สารประกอบที่ได้จากธาตุและอีกพวกหนึ่งเป็นสารประกอบที่ได้มาจากสิ่งที่มีชีวิตพืชและสัตว์ สารประกอบพวกที่ได้มาจากพืชและสัตว์ส่วนใหญ่จะแยกและทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก หรือเมื่อสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้แล้วมันก็ยังเป็นการยากที่จะนำไปใช้เนื่องจากมันจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือสลายตัว (decompose) ไปรวดเร็วกว่าพวกสารประกอบที่ได้จากแร่ธาตุ นักเคมีชาวสวีเดน โทเบอร์มัน เบอร์กแมน (Torbern Bergman) เป็นคนแรกที่ได้แสดงความหมายบ่งบอกความแตกต่างระหว่าง "สารอินทรีย์" (organic) และ "สารอนินทรีย์" (inorganic) ซึ่งต่อจากนั้นมาคำว่าเคมีอินทรีย์ จะหมายถึง สารประกอบเคมีที่มาจากสิ่งที่มีชีวิต นักเคมีในสมัยนั้นเชื่อกันว่าสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) เป็นสารประกอบที่พืชและสัตว์ผลิตขึ้นเท่านั้น ทั้งนี้เพราะนักเคมีในสมัยนั้นเชื่อว่า ภายในสิ่งมีชีวิตมีสิ่งที่เรียกว่า "Vital force" ซึ่งเป็นพลังชีวิตที่สามารถทำให้เกิดสารประกอบอินทรีย์ได้ มนุษย์ไม่สามารถสังเคราะห์ (synthesis) สารประกอบอินทรีย์เหล่านี้ได้ในห้องปฏิบัติการ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1828 ฟรีดริค เวห์เลอร์ (Friedrich Wohler) นักเคมีชาวเยอรมันสามารถสังเคราะห์ยูเรีย (Urea) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ตัวหนึ่งที่พบในปัสสาวะของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม จากการเผาสารอนินทรีย์ แอมโมเนียมไซยาเนต (Ammonium cyanate) ได้โดยบังเอิญ



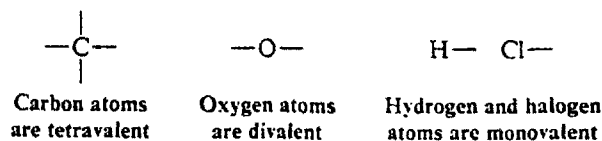
จากผลการทดลองที่ได้โดยบังเอิญนี้ ได้นำไปสู่วิชาการสังเคราะห์สารเคมีอินทรีย์สมัยใหม่ (modern synthetic organic chemistry) ซึ่งต่อจากนั้นมานักเคมีได้สังเคราะห์สารประกอบอื่น ๆ เช่น โพรตีน ฮอร์โมน ไขมัน น้ำตาล วิตามิน และยารักษาโรค เป็นต้น ได้สำเร็จในห้องปฏิบัติการ ซึ่งสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้เดิมเคยเชื่อกันว่าพืชและสัตว์เท่านั้นจึงจะสามารถผลิตขึ้นได้ ดังนั้นเคมีอินทรีย์จึงไม่จำกัดอยู่เพียงผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ (natural products) อีกต่อไปแต่เป็นการศึกษาทางเคมีของสารประกอบคาร์บอน ปัจจุบันเรารู้จักสารประกอบอินทรีย์ที่ได้จากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ และจากการสังเคราะห์มากกว่าแปดล้านตัว ซึ่งประกอบด้วย คาร์บอนกับไฮโดรเจนเกือบทั้งหมด และส่วนมากยังมีธาตุอื่นเป็นองค์ประกอบอีกด้วย เช่น O,N,S,P,F,Cl,Br และ I เป็นต้น

## 1.2 ทฤษฎีสูตรโครงสร้างของวิชาเคมีอินทรีย์

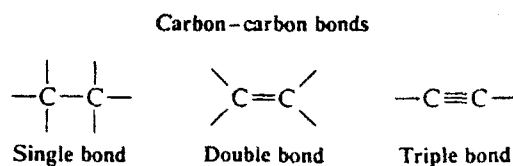
### (The Structural Theory of Organic Chemistry)

ในระหว่างปี ค.ศ. 1858 และ 1861 เคคูเล่ (Kekule') คูเปอร์ (Couper) และบุดเลอร์อฟ (Butlerov) แต่ละคนต่างพยายามที่จะวางแนวความคิดของตนเองเกี่ยวกับทฤษฎีที่เป็นรากฐานสำคัญที่สุดอันหนึ่งของวิชาเคมี คือ ทฤษฎีสูตรโครงสร้าง (the structural theory) ทั้งสามคนได้เสนอทฤษฎีสูตรโครงสร้างซึ่งพอจะสรุปเป็นหลักใหญ่ที่สำคัญได้สองข้อดังนี้

1. อะตอมของธาตุในสารประกอบเคมีอินทรีย์สามารถจะเกิดพันธะได้เป็นจำนวนตัวเลขที่คงที่ การวัดความสามารถในการเกิดพันธะได้ก็พันธะนี้เรียกว่า เวเลนซ์ (valence) เช่น คาร์บอนเป็นเตตระเวเลนต์ (tetravalent) นั่นคือ อะตอมคาร์บอนสามารถจะเกิดพันธะในสารประกอบได้สี่พันธะ ออกซิเจนเป็นไดเวเลนต์ (divalent) อะตอมออกซิเจนสามารถเกิดพันธะได้สองพันธะ สำหรับไฮโดรเจนและพวกธาตุเฮโลเจน (Halogens) เป็นโมนิเวเลนต์ (monovalent) อะตอมของธาตุเหล่านี้สามารถเกิดพันธะได้เพียงหนึ่งพันธะ



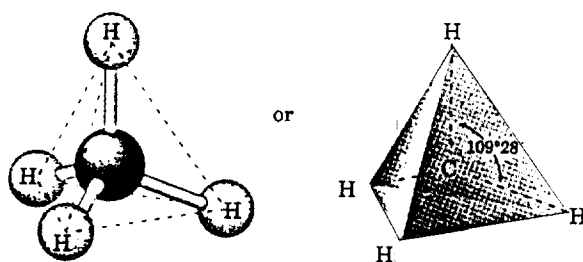
2. สิ่งที่สำคัญสำหรับธาตุคาร์บอนก็คือ อะตอมของคาร์บอนสามารถใช้หนึ่งเวเลนซ์หรือมากกว่าเกิดพันธะกับคาร์บอนอะตอมอื่นได้ด้วย เกิดเป็นพันธะเดี่ยว (single bond) พันธะคู่ (double bond) และพันธะสาม (triple bond) ได้



### 1.3 การพัฒนาของสูตรโครงสร้าง (Development of The Structural Theory)

ในปี ค.ศ. 1874 จาโคบัส วานเดอฮอฟ (Jacobus van't Hoff) และโจเซฟ ลีเบล (Joseph Le Bel) ได้พัฒนาสูตรโครงสร้างที่มีรากฐานเริ่มต้นมาจาก เคคูเล่ คูเปอร์ และบุดเลอรอฟซึ่งเป็นสูตรโครงสร้างในรูปสองมิติ ให้ออกมาอยู่ในรูปของสามมิติ โดยแสดงให้เห็นว่าพันธะทั้งสี่ของคาร์บอนตัวอย่างเช่นในมีเทน ( $\text{CH}_4$ , methane) โครงสร้างของโมเลกุลจัดตัวเป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral structure) โดยไฮโดรเจนทั้งสี่อะตอมจะอยู่ที่มุมทั้งสี่ของรูปทรงสี่หน้าและมีอะตอมคาร์บอนอยู่ที่จุดศูนย์กลางของรูปทรงสี่หน้า ดังแสดงในรูปที่ 1.1

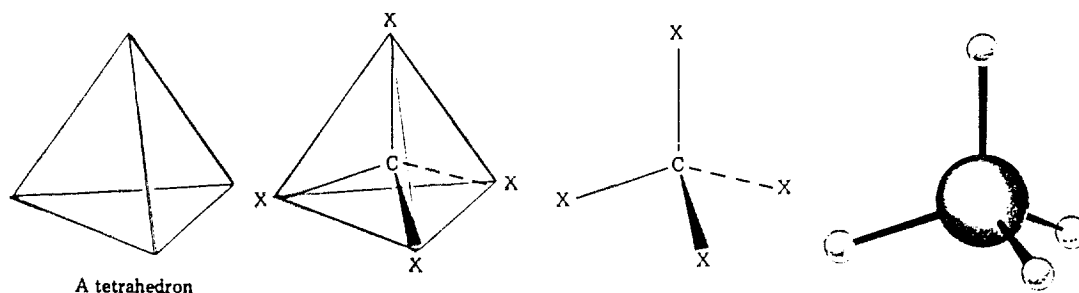
รูปที่ 1.1



The tetrahedral structure of methane.

ข้อสังเกต ในการเขียนสูตรโครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนในรูปของสามมิติ ข้อตกลงที่ยอมรับและนิยมใช้กันโดยทั่วไปทางเคมีอินทรีย์ก็คือ เส้นขีด (—) แบบธรรมดาที่ต่อออกมาจากคาร์บอนแสดงทิศทางพันธะของคาร์บอนอยู่ในแนวเดียวกันกับหน้ากระดาษ เส้นหนาที่บแสดงทิศทางพันธะของคาร์บอนที่พุ่งออกมาในแนวเหนือหน้ากระดาษพุ่งตรงซึ่งเข้าหาผู้ที่มอง โครงสร้างของโมเลกุลนั้น และเส้นประจุดแสดงทิศทางพันธะของคาร์บอนที่อยู่ในแนวใต้หน้ากระดาษพุ่งออกไปจากด้านหน้าของผู้ที่มอง โครงสร้างของโมเลกุลนั้น ดังรูปที่ 1.2

รูปที่ 1.2



## 1.4 พันธะเคมี (Chemical Bonds)

พันธะเคมี (chemical bonds) แรงที่ยึดอะตอมเข้าเป็นโมเลกุลคำอธิบายเกี่ยวกับธรรมชาติของพันธะเคมี (the nature of chemical bonds) ได้ถูกนำมาอธิบายเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1916 โดยลิวอิส (G.N. Lewis) และเคิสเสล (W. Kossel) โดยแบ่งพันธะเคมีออกเป็น 2 ชนิดใหญ่ ๆ คือ

1. พันธะเชิงไอออน (Ionic bonds) เป็นพันธะชนิดที่เกิดจากการถ่ายเทอิเล็กตรอน (transfer of electrons) หนึ่งตัวหรือมากกว่าหนึ่งตัวจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งทำให้เกิดกลายเป็นไอออน
2. พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bonds) เป็นพันธะชนิดที่เกิดจากการที่อะตอม 2 อะตอม ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน (share electrons)

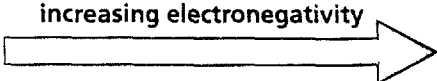
### 1.4.1 พันธะเชิงไอออน (Ionic bonds)

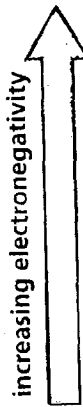
เป็นพันธะที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ต่างกันมาก (ตารางที่ 1) เข้ารวมกันโดยมีการถ่ายเทเวเลนซ์อิเล็กตรอนหนึ่งตัวหรือมากกว่าหนึ่งตัวทำให้อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนหรือสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนบวก (มีประจุบวก) ส่วนอะตอมที่รับอิเล็กตรอนจะกลายเป็นไอออนลบ (ประจุลบ)

ตารางที่ 1.1

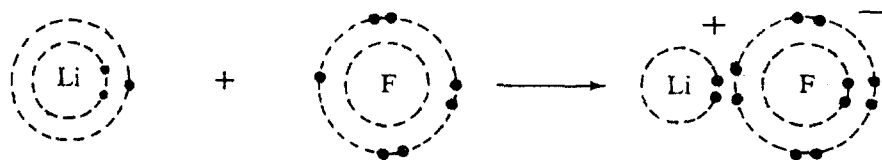
Electronegativities of Some of the Elements

IA	IIA	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 1.0	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.9	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

increasing electronegativity 

increasing electronegativity 

ตัวอย่าง การเกิดพันธะเชิงไอออนในปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของ Li กับอะตอมของ F

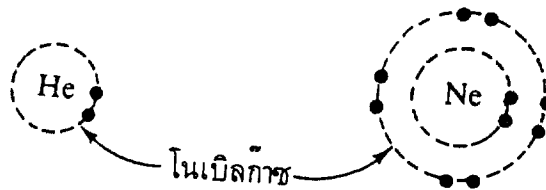


โลหะ Li มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำมาก ส่วน F เป็นอโลหะที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงสุด ดังนั้น Li จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกลายเป็น  $\text{Li}^+$  ส่วน F อะตอม รับอิเล็กตรอนกลายเป็นฟลูออไรด์แอนไอออน  $\text{F}^-$  จะเห็นว่าเมื่อมีการถ่ายเทเวเลนซ์อิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนแล้ว ไอออนทั้งสองมีการจัดตัวของเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นแบบโนเบิลแก๊ส (noble-gas) คือ มีอิเล็กตรอนในชั้นรอบนอกครบ 8 นอกจากนี้ ผลึกของลิเทียมฟลูออไรด์ ( $\text{LiF}$ ) เกิดขึ้นโดย ฟลูออไรด์แอนไอออน  $\text{F}^-$  ถูกล้อมรอบด้วย  $\text{Li}^+$  และ  $\text{Li}^+$  ถูกล้อมรอบด้วย  $\text{F}^-$  เช่นกัน การอยู่ในสถานะรูปผลึก (crystalline state) ของ  $\text{LiF}$  แบบไอออนนี้ทำให้มันมีพลังงานต่ำกว่าอยู่ในรูปของอะตอมโดด ๆ

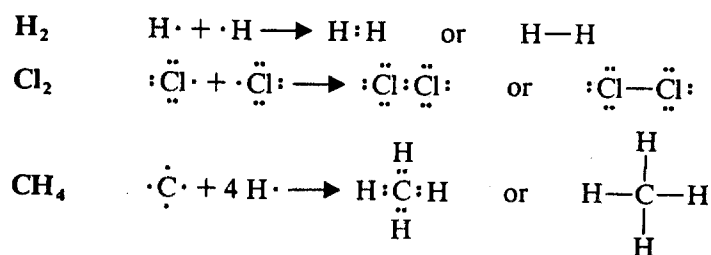
การเกิดพันธะเชิงไอออนนั้นโดยทั่วไปจะเกิดขึ้น เมื่ออะตอมมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่างกันมาก ทำให้สามารถเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งเกิดเป็นไอออนขึ้น

#### 1.4.2 พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bonds)

เมื่ออะตอมสองอะตอมหรือมากกว่าที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาทำปฏิกิริยากัน การถ่ายเทอิเล็กตรอนจากอะตอมหนึ่งไปสู่อีกอะตอมหนึ่งจะไม่เกิดขึ้น กรณีนี้แต่ละอะตอมจะพยายามจัดเวเลนซ์อิเล็กตรอนให้เป็นแบบโนเบิลแก๊ส (noble-gas) โดยแต่ละอะตอมจะใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน (sharing electrons) และผลิตภัณฑ์ (products) ที่เกิดขึ้นเรียกว่า โมเลกุล (molecules) พันธะที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมร่วมกันนี้เรียกว่า พันธะโคเวเลนต์ ซึ่งได้ถูกเสนอขึ้นในปี ค.ศ. 1916 โดย ลิวอิส (G.N. Lewis)

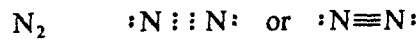


การเขียนสูตรโมเลกุล แสดงพันธะโคเวเลนต์อย่างง่ายสามารถเขียนได้โดยใช้สูตรโครงสร้างแบบ ลิวอิส (Lewis structures) หรือสูตรแบบจุดอิเล็กตรอน (electron-dot structures) ซึ่งจะใช้จุด (dot) แทนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอม แต่เพื่อความง่ายและสะดวกมักเขียนแทนด้วยสูตรโครงสร้างแบบเคกูเล่ (Kekule' structures) หรือสูตรแบบเส้นขีด (-, dash structures) โดยเส้นขีดแทนอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ที่ใช้ร่วมกันเป็นพันธะที่เชื่อมอะตอมทั้งสองเข้าด้วยกัน เช่น

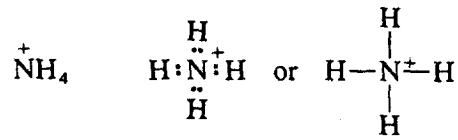




ในบางกรณีพันธะโคเวเลนต์อาจมีมากกว่าหนึ่งพันธะได้ เช่น



และไอออน อาจประกอบด้วยพันธะโคเวเลนต์ได้ เช่น

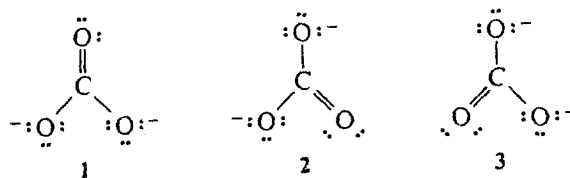


ตารางที่ 1.2 แสดงสูตรโครงสร้างแบบลิวอิส และเคคูเล่ของโมเลกุลอย่างง่ายบางตัว

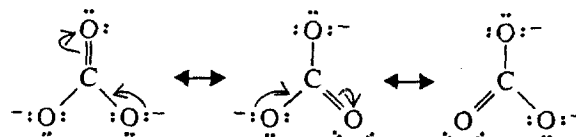
Lewis and Kekulé Structures of Some Simple Molecules					
NAME	LEWIS STRUCTURE	KEKULÉ STRUCTURE	NAME	LEWIS STRUCTURE	KEKULÉ STRUCTURE
Water (H <sub>2</sub> O)	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Methane (CH <sub>4</sub> )	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	Methanol (CH <sub>3</sub> OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

### 1.5 เรโซแนนซ์ (Resonance)

ปัญหาอันหนึ่งที่เกิดกับการเขียนสูตรโครงสร้างแบบลิวอิสก็คือว่า โครงสร้างแบบลิวอิสที่อยู่ของอิเล็กตรอนคู่ไม่คงที่สามารถเคลื่อนย้ายได้ ด้วยเหตุนี้โครงสร้างแบบลิวอิสจึงสามารถเขียนโครงสร้างที่คล้ายกันได้หลายโครงสร้าง โดยไม่สามารถจะแสดงสูตรโครงสร้างได้ถูกต้องเพียงโครงสร้างเดียวสำหรับโมเลกุลและไอออนของสารประกอบเคมีอินทรีย์หลายชนิด ตัวอย่างเช่น คาร์บอเนตไอออน (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Carbonate ion) สามารถเขียนสูตรโครงสร้างได้ถึง 3 แบบ คือ



จากสูตรโครงสร้างที่ 1 - 3 แสดง C ก่อพันธะเดี่ยวและพันธะคู่กับออกซิเจน 3 อะตอม ซึ่งความยาวของพันธะเดี่ยว (C—O) ควรจะยาวกว่าพันธะคู่ (C=O) แต่จากการทดลองพบว่าพันธะทั้งสามมีความยาวเท่ากันหมด และความยาวของพันธะอยู่ระหว่างพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ ดังนั้นสูตรโครงสร้างของคาร์บอเนตไอออนเขียนได้ 3 แบบ คือ



การเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์นั้น อะตอมต่าง ๆ ในโมเลกุลจะคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลงจะมีเฉพาะแต่อิเล็กตรอนคู่โคคหรือ  $\pi$  อิเล็กตรอนเท่านั้นที่เคลื่อนย้าย โดยจะใช้สัญลักษณ์ลูกศร แสดงทิศทางการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนคู่หรือ  $\pi$  อิเล็กตรอน และลูกศรสองหัว แสดงโครงสร้างเรโซแนนซ์ซึ่งแต่ละโครงสร้างเรียกว่า เรโซแนนซ์ไฮบริด (Resonance hybrid) โครงสร้างเรโซแนนซ์แต่ละอันไม่ใช่โครงสร้างที่แท้จริง แต่โครงสร้างที่แท้จริงคือโครงสร้างเรโซแนนซ์ทั้งหมด

## 1.6 กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics)

ในปี ค.ศ. 1926 ทฤษฎีใหม่ของสูตรโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุล ได้ถูกเสนอขึ้นมาโดยนักวิทยาศาสตร์ 3 ท่าน คือ โชรดิงเจอร์ (E. Schrodinger) ไฮเซนเบิร์ก (W. Heisenberg) และดิแรค (P. Dirac) โดยโชรดิงเจอร์ เรียกทฤษฎีนี้ว่า **wave mechanics** ส่วนไฮเซนเบิร์กเรียกชื่อว่า กลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) ซึ่งเป็นทฤษฎีพื้นฐานที่สำคัญที่ทำให้เข้าใจการเกิดพันธะภายในโมเลกุลในสมัยใหม่

จากผลงานที่ตีพิมพ์ของโชรดิงเจอร์ ได้นำเอาความคิดของ เดอ บรอยล์ (de Broglie) ในปี ค.ศ. 1923 ที่เสนอว่า อิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นทั้งคลื่นและอนุภาค (the electron has the properties of a wave as well as those of a particle) และจากหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg uncertainty principle) ซึ่งกล่าวว่า "เราไม่อาจทราบความเร็วและตำแหน่งของอนุภาคเล็ก ๆ ขณะเคลื่อนที่ได้อย่างถูกต้องแน่นอนทั้งสองอย่างในเวลาเดียวกัน" ด้วยเหตุนี้เราจะเห็นได้ว่าถ้าเราทราบที่อยู่ที่ไม่แน่นอนของอิเล็กตรอนแล้ว เราก็ไม่สามารถที่จะทราบความเร็วที่ถูกต้องของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ได้

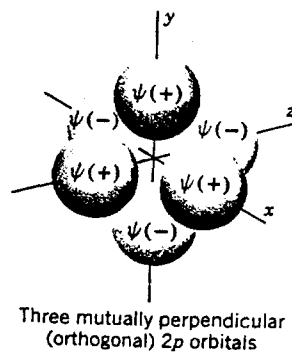
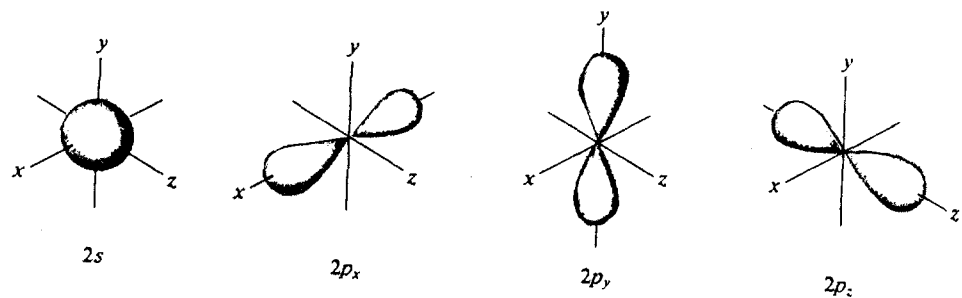
ดังนั้นทฤษฎีอะตอมของบอร์ (Bohr) ที่ได้เสนอในปี ค.ศ. 1913 ว่า อิเล็กตรอนที่วิ่งรอบนิวเคลียสจะเคลื่อนที่อยู่บริเวณโคจร (orbit) ที่คงที่และมีโมเมนตัมที่คงที่ จึงไม่ถูกต้องเป็นไปไม่ได้ โชรดิงเจอร์ได้อาศัยคณิตศาสตร์ชั้นสูงสร้างสมการเพื่ออธิบายพฤติกรรมของอนุภาคต่าง ๆ ซึ่งเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลที่มีความสลับซับซ้อนมากจะไม่กล่าวถึงรายละเอียดในที่นี้ อย่างไรก็ตามผลเฉลยของสมการโชรดิงเจอร์จะเป็นฟังก์ชันคลื่น (wave function,  $\phi$ ) ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับตำแหน่งของอนุภาคในระบบ จากการใช้กระบวนการทางคณิตศาสตร์ โดยอาศัยสมบัติทางคลื่นของอนุภาคมาประกอบเป็นสมการ ทำให้สามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสในลักษณะคลื่นให้ออกมาในรูปของพลังงานและโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดในบริเวณใดบริเวณหนึ่งในที่ว่างตามจุดต่าง ๆ ห่างจากนิวเคลียสได้ การใช้กระบวนการทางคณิตศาสตร์มาอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในรูปของพลังงานของมันนี้เรียกว่า **wave equation** ใน wave equation หนึ่ง ๆ มีค่าที่เป็นจริงได้หลายค่าเรียกว่า ฟังก์ชันคลื่น (wave function,  $\phi$ ) แต่ละฟังก์ชันคลื่นจะสอดคล้องกับระดับพลังงาน (energy level) ต่าง ๆ ของ อิเล็กตรอน แต่การคำนวณทำได้ถูกต้องเฉพาะอะตอมของไฮโดรเจนซึ่งมีเพียงอิเล็กตรอนและโปรตอนอย่างละหนึ่งเท่านั้น เมื่ออะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น การคำนวณจะยุ่งยากและเสียเวลามาก ถึงแม้จะใช้คอมพิวเตอร์ช่วยก็ต้องมีการใช้ค่าโดยประมาณ แต่อย่างไรก็ตามสมการโชรดิงเจอร์

สามารถให้คำตอบที่ถูกต้องสอดคล้องกับข้อเท็จจริงที่นักเคมีทั่วโลกยอมรับกันในปัจจุบันเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุล กลศาสตร์ควอนตัมได้นำไปสู่ความเปลี่ยนแปลงในวิชาเคมีและฟิสิกส์ และอาจกล่าวได้ว่าได้นำวิชาเคมีและฟิสิกส์ไปสู่ยุคใหม่

### 1.7 อะตอมมิกออร์บิทัล (Atomic Orbitals)

หลังจากที่ชโรดิงเจอร์ ได้เสนอสมการคลื่น (wave equation) ออกไปแล้วอีกสองสามเดือนถัดมา แมก บอร์น (Max Born) ได้ชี้แนะเพิ่มเติมให้เห็นว่าจากสมการคลื่นของชโรดิงเจอร์ กำลังสองของ wave function, ( $\psi^2$ ) ณที่จุดจุดหนึ่งบนแกน (x, y, z) จะแสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน ณ จุดนั้นในที่ว่าง(space) เมื่อเขียนกราฟของ  $\psi^2$  แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในรูป 3 มิติ ตามแกน (x, y, z) จะได้รูปร่างของอะตอมมิกออร์บิทัลต่าง ๆ ที่เรารู้จัก คือ s, p และ d-atomic orbitals ดังนั้นอะตอมมิกออร์บิทัล คือ บริเวณหรือแหล่งที่โอกาสจะพบอิเล็กตรอนในที่ว่างมากที่สุดถึง 90-95% ออร์บิทัลมีหลายชนิดแตกต่างกันทั้งขนาดและรูปร่าง รูปร่างของ s และ p- ออร์บิทัลแสดงในรูปที่ 1.3

รูปที่ 1.3



ทั้ง 1s และ 2s ออร์บิทัลมีรูปร่างเหมือนกันคือ รูปทรงกลม 1s ออร์บิทัลจะมีเครื่องหมายของ wave function,  $\psi_{1s}$  เป็นบวกตลอด ส่วน 2s ออร์บิทัลจะมีพื้นผิวของโนด (nodal surface) อยู่หนึ่งเนดซึ่งเป็นพื้นที่ที่  $\psi$  มีค่าเท่ากับศูนย์คือเป็นแหล่งที่ไม่พบอิเล็กตรอนอยู่เลย ส่วนภายในของ 2s ออร์บิทัล เครื่องหมายของ  $\psi_{2s}$  เป็นลบ

สำหรับ 2p ออร์บิทัลมีรูปร่างคล้ายกับลูกทรงกลมสองลูกเกือบแตะกันโดยมีระนาบของโนด (nodal plane) แบ่งระหว่างลูกทรงกลมทั้งสองเครื่องหมายของ  $\psi_{2p}$  จะมีเครื่องหมายเป็นบวกในลูกทรงกลมหรือโลบ(lobe) หนึ่งและมีเครื่องหมายเป็นลบในลูกทรงกลมหรือโลบตรงข้าม p-ออร์บิทัลในรูป 3 มิติ จะมี 3 ออร์บิทัล จัดตัวในที่ว่างตั้งฉากซึ่งกันและกัน (orthogonal) ตามแกน (x, y, z) ดังแสดงในรูปที่ 1.3

ระดับพลังงานสัมพัทธ์ของอะตอมมีออร์บิทัลต่าง ๆ จะเป็นไปดังนี้ อิเล็กตรอนใน 1s-ออร์บิทัลจะมีพลังงานต่ำที่สุดเพราะอยู่ใกล้ประจุบวกของนิวเคลียสมากที่สุด อิเล็กตรอนใน 2s-ออร์บิทัลมีพลังงานสูงขึ้น ส่วนอิเล็กตรอนใน 2p-ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า 2s-ออร์บิทัล 2p-ออร์บิทัลมี 3 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันเรียกว่า degenerated orbital

เราสามารถใช้อำนาจสัมพัทธ์ของแต่ละอะตอมมีออร์บิทัลนี้ในการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน(electron configuration) ของอะตอมใน ground state โดยอาศัยกฎต่อไปนี้คือ

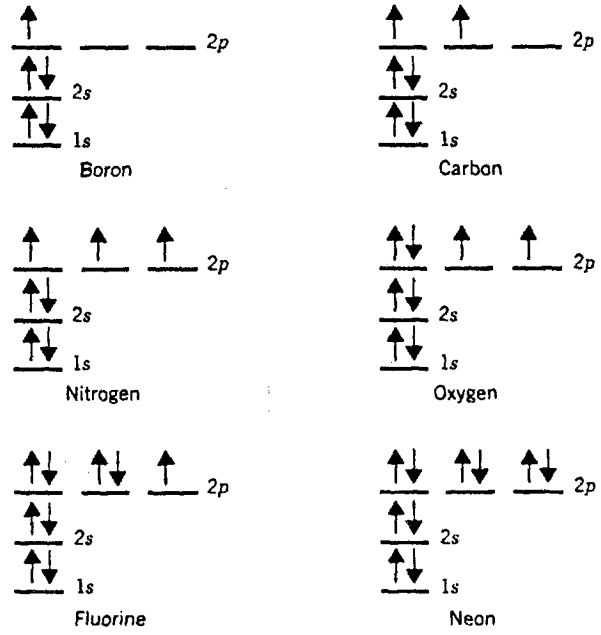
1. หลักของเอาฟบาอว(Aufbau principle) ในการบรรจุอิเล็กตรอนเข้าในออร์บิทัลต่างๆ อิเล็กตรอนจะบรรจุเข้าในออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดก่อน

2. หลักการกีดกันของพอลลี(The Pauli exclusion principle) ในการบรรจุอิเล็กตรอนเข้าในออร์บิทัลต่าง ๆ จำนวนอิเล็กตรอนที่จะอยู่ได้ในออร์บิทัลหนึ่ง ๆ จะมีอิเล็กตรอนมากกว่าสองตัวในออร์บิทัลหนึ่ง ๆ ไม่ได้ และอิเล็กตรอนทั้งสองต้องมีสปิน(spin)ในทิศทางตรงกันข้ามกัน ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์เป็นลูกศรแสดงทิศทาง ถ้าอิเล็กตรอนทั้งสองสปินในทิศทางเดียวกันจะไม่อนุญาตให้อยู่ออร์บิทัลเดียวกัน

3. กฎของฮันด์(Hund's rule) ในการบรรจุอิเล็กตรอนเข้าในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน (degenerated orbitals) เช่น p, d และ f ออร์บิทัล อิเล็กตรอนจะอยู่โดดเดี่ยว (unpaired) ออร์บิทัลละหนึ่งตัว ในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันจนทุกออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน บรรจุอิเล็กตรอนออร์บิทัลละหนึ่งตัวจนครบแล้ว คือบรรจุได้ครึ่งหนึ่ง (half-filled) แล้วจึงค่อยบรรจุอิเล็กตรอนเพิ่มอีก 1 ตัว ลงไปในแต่ละออร์บิทัลต่อไปจนเต็ม โดยอิเล็กตรอนทั้งคู่ต้องมี spin ตรงข้ามกัน

เมื่อเรานำกฎและหลักการเหล่านี้มาใช้กับธาตุบางธาตุในคาบที่ 2 ของตารางธาตุ จะได้การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของอะตอมต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.4

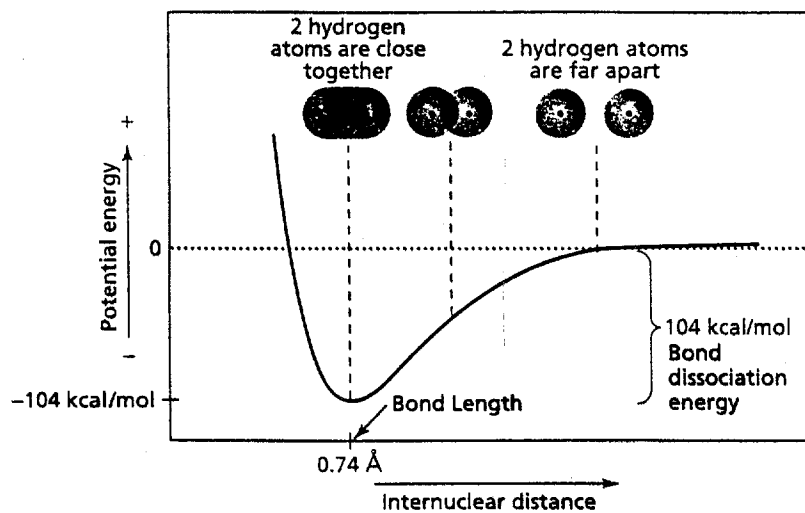
รูปที่ 1.4 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของอะตอมของธาตุบางธาตุในคาบที่ 2 ของตารางธาตุ



The electron configuration of some second-row elements.

### 1.8 โมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular orbitals)

หมายถึง การรวมตัวของออร์บิทัลของอะตอมตั้งแต่สองอะตอมขึ้นไปรวมกันเป็นโมเลกุล ซึ่งจะต้องใช้พลังงานและระยะทางที่เหมาะสม ตัวอย่างเช่น ลองพิจารณาไฮโดรเจน 2 อะตอมก่อนพันธะโคเวเลนต์ซึ่งกันและกัน รวมกันเป็นไฮโดรเจนโมเลกุล ( $H_2$ ) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ง่ายที่สุด โดยเริ่มจากไฮโดรเจน 2 อะตอม ที่มีคู่อิเล็กตรอนที่สปินในทิศทางตรงกันข้าม ค่อย ๆ เคลื่อนเข้ามาใกล้กันเรื่อย ๆ จนรวมกันเป็นโมเลกุล เมื่อเขียนกราฟระหว่างพลังงานและระยะทางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองของไฮโดรเจนอะตอม จะได้กราฟดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 การเปลี่ยนแปลงพลังงานกับระยะทางระหว่างนิวเคลียสของไฮโดรเจนสองอะตอม

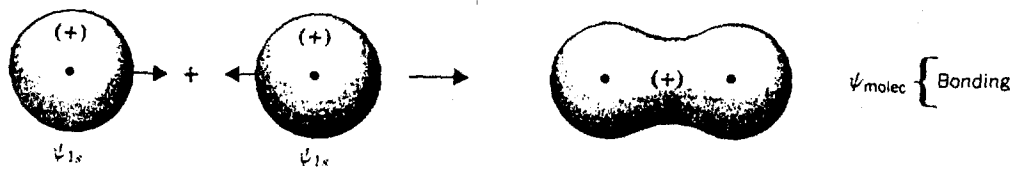
จากรูปที่ 1.5 (I) เมื่ออะตอมของไฮโดรเจนสองอะตอมอยู่ห่างกัน จะไม่มีแรงดึงดูด (No attraction) ซึ่งกันและกัน พลังงานรวมทั้งหมดจะเป็นพลังงานของอะตอมแต่ละตัวที่แยกกัน (II) เมื่ออะตอมเคลื่อนเข้ามาใกล้กัน นิวเคลียสของอะตอมไฮโดรเจนแต่ละอะตอมจะมีแรงดึงดูด (attraction) อิเล็กตรอนของไฮโดรเจนอะตอมอื่นมากขึ้น เป็นผลทำให้พลังงานรวมลดลง (to lower the energy of the total system) (III) เมื่อไฮโดรเจนอะตอมทั้งสองมีนิวเคลียสอยู่ห่างกันประมาณ  $0.74 \text{ \AA}$  (อังสตรอม) เป็นภาวะที่มีพลังงานต่ำที่สุด เป็นจุดที่เกิดพันธะหรือแรงยึดที่เสถียรที่สุดระหว่างอะตอมทั้งสองรวมกันเป็นโมเลกุล ซึ่งก็ถือได้ว่าระยะทาง  $0.74 \text{ \AA}$  เป็นความยาวของพันธะสำหรับไฮโดรเจนโมเลกุล ผลต่างของพลังงานของอะตอมอิสระกับของโมเลกุลของไฮโดรเจนมีค่า  $104 \text{ kcal mol}^{-1}$  ซึ่งก็คือพลังงานที่ได้ให้ออกมาเมื่ออะตอมรวมกันเป็นโมเลกุล (bond formation energy) เท่ากับพลังงานที่ใช้สลายพันธะกลายเป็นอะตอมอิสระ (bond dissociation energy) (IV) ถ้าให้นิวเคลียสทั้งสองเข้าใกล้กันมากขึ้น จะเกิดการผลักกัน (repulsion) ของประจุบวกของนิวเคลียสทำให้พลังงานเพิ่มขึ้น ดังนั้น

เมื่ออธิบายการเกิดโมเลกุล เชิงออร์บิทัลของไฮโดรเจนโมเลกุลก็คือ เมื่ออะตอมของไฮโดรเจนมาเข้าใกล้กันมันจะใช้ 1 s ออร์บิทัลมาซ้อนทับกัน (overlap) จนกระทั่งกลายเป็น โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่ล้อมรอบนิวเคลียสทั้งสองขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสทั้งคู่ได้ ซึ่งออร์บิทัลของโมเลกุลนี้จะมีอิเล็กตรอนได้ไม่เกิน 2 ตัว และต้องมีสปินตรงข้ามกัน

เมื่ออะตอมออร์บิทัลรวมตัวกันเข้าเป็น โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล จำนวนของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่ได้จะมีจำนวนเท่ากับจำนวนของอะตอมออร์บิทัลที่เข้าร่วมกัน เช่น ไฮโดรเจนโมเลกุลเกิดจากไฮโดรเจนอะตอม 2 อะตอม ซึ่งมี 1 s-อะตอมออร์บิทัล 2 อะตอมออร์บิทัลมารวมกัน ก็จะต้องได้ 2 โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลเช่นกันคือ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำหรือสถานะพื้น (ground state) เรียกว่า บอนดิงโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล (Bonding molecular orbital) เกิดจากการรวมตัวของออร์บิทัลที่มีเฟส (phase) หรือเครื่องหมายเหมือนกันมาซ้อนทับกัน ทำให้เกิดพันธะและโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดอยู่ในย่านระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากและแรงดึงดูดของนิวเคลียสทั้งสองกับอิเล็กตรอนมีมาก จึงเปรียบเหมือนเป็นกาวที่ยึดอะตอมทั้งสองเข้าด้วยกัน ดังรูปที่

1.6

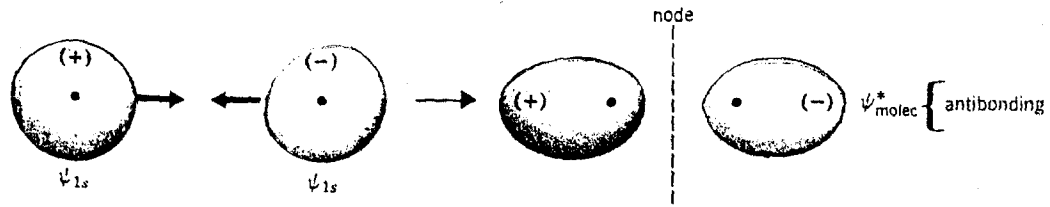
รูปที่ 1.6



The overlapping of two hydrogen 1s atomic orbitals to form a bonding molecular orbital.

โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่สองที่มีพลังงานสูง เรียกว่า แอนติบอนดิงโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล (Antibonding molecular orbital) เกิดจากการรวมตัวของออร์บิทัลที่มีเฟส (phase) หรือเครื่องหมายต่างกันมา ซ้อนทับกัน ทำให้เกิดพันธะ จึงทำให้พื้นที่ระหว่างนิวเคลียสเกิด โหนด (node) ขึ้นดังรูปที่ 1.7

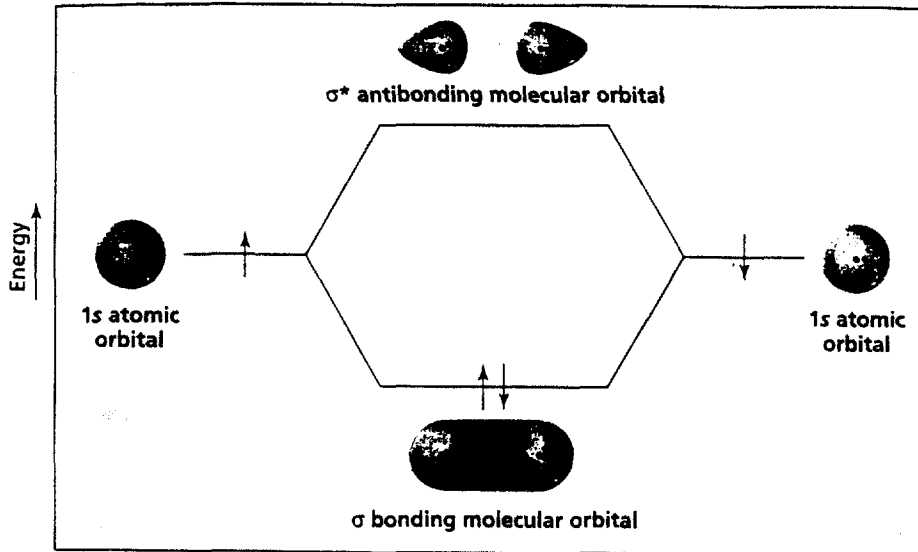
รูปที่ 1.7



แอนติบอนดิงโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลนี้จะไม่มียอิเล็กตรอนอยู่เลย เมื่อต้องมีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัลนี้ก็จะไม่ค่อยพบอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง จะมีแรงดึงดูดของนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนเพียงเล็กน้อย แต่จะมีแรงผลักรุนแรง ถ้ามีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัลนี้จะทำให้แยกจากกันมากกว่าที่จะรวมกัน

แผนภาพแสดงระดับพลังงานของ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลและอะตอมออร์บิทัลของไฮโดรเจนแสดงในรูปที่ 1.8

รูปที่ 1.8



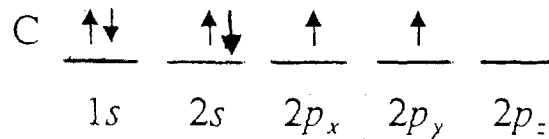
จากแผนภาพในรูปที่ 1.8 จะเห็นว่า การรวมกันของ  $\psi_{1s}$ -อะตอมมิกออร์บิทัล 2 อะตอมมิกออร์บิทัลได้ 2 โมเลกุลออร์บิทัลคือ  $\psi_{\text{molec}}$  (bonding) และ  $\psi^*_{\text{molec}}$  (antibonding) (เครื่องหมาย \* คือกั้น แสดงถึงแอนติบอนดิง) พลังงานของบอนดิงโมเลกุลออร์บิทัล จะต่ำกว่าพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัลที่แยกกันอยู่และพลังงานของแอนติบอนดิงโมเลกุลออร์บิทัล จะสูงกว่าพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัลที่แยกกันอยู่เสมอ ดังรูปที่ 1.8 อิเล็กตรอนในอะตอมมิกออร์บิทัลจะถูกจัดให้อยู่ในบอนดิงโมเลกุลออร์บิทัล 2 ตัว ที่มีสปินทิศทางตรงข้ามกัน (เช่นเดียวกับในอะตอมมิกออร์บิทัล) ซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในบอนดิงโมเลกุลออร์บิทัลจะมีพลังงานรวมต่ำกว่าพลังงานของแต่ละออร์บิทัล เรียกว่า เป็นสถานะของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำที่สุด (the lowest electronic energy state or ground state) หรือสถานะพื้นของไฮโดรเจนโมเลกุล อิเล็กตรอนอาจจะสามารถเข้าไปอยู่ในแอนติบอนดิงโมเลกุลออร์บิทัลก็ได้ เมื่อโมเลกุลอยู่ในสถานะที่เรียกว่า สถานะเร้า (excited state) สถานะเร้านี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อโมเลกุลที่สถานะพื้น ได้มีการดูดกลืนพลังงานแสงเข้าไป เป็นต้น

### 1.9 ไฮบริไดเซชัน (Hybridization) และไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)

s และ p-ออร์บิทัล ที่ใช้อธิบายอะตอมของคาร์บอนในกลศาสตร์ควอนตัมนั้น ได้มาจากการคำนวณสำหรับไฮโดรเจนอะตอม ออร์บิทัลที่ง่ายที่สุด คือ s และ p ออร์บิทัลนี้ เมื่อเป็นออร์บิทัลเดี่ยว ๆ จะไม่สามารถแสดงให้รูปจำลองที่น่าพอใจ สำหรับเตตระเวเลนซ์-เตตระฮีดรอน คาร์บอน (tetraivalent-tetrahedral carbon) ของมีเทน (methane,  $\text{CH}_4$ ) แต่อย่างไรก็ตามรูปจำลองของโครงสร้างของมีเทนสามารถแสดงให้เห็นที่น่าพอใจก็ได้จากการนำเอาทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมมาใช้โดยใช้กระบวนการผสมออร์บิทัลต่าง ๆ ที่มีพลังงานใกล้เคียงกันของอะตอมเดียวกันเรียก ออร์บิทัลไฮบริไดเซชัน (orbital hybridization) เกิดเป็นออร์บิทัลลูกผสมใหม่ที่เหมือนกันและมีพลังงานเท่ากันเรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital) เพื่อให้สามารถซ้อน (overlap) กันได้มากกว่า เกิดพันธะแข็ง



แรงกว่าการใช้ออร์บิทัล เดิม จากทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม คาร์บอนอะตอมมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น คือ

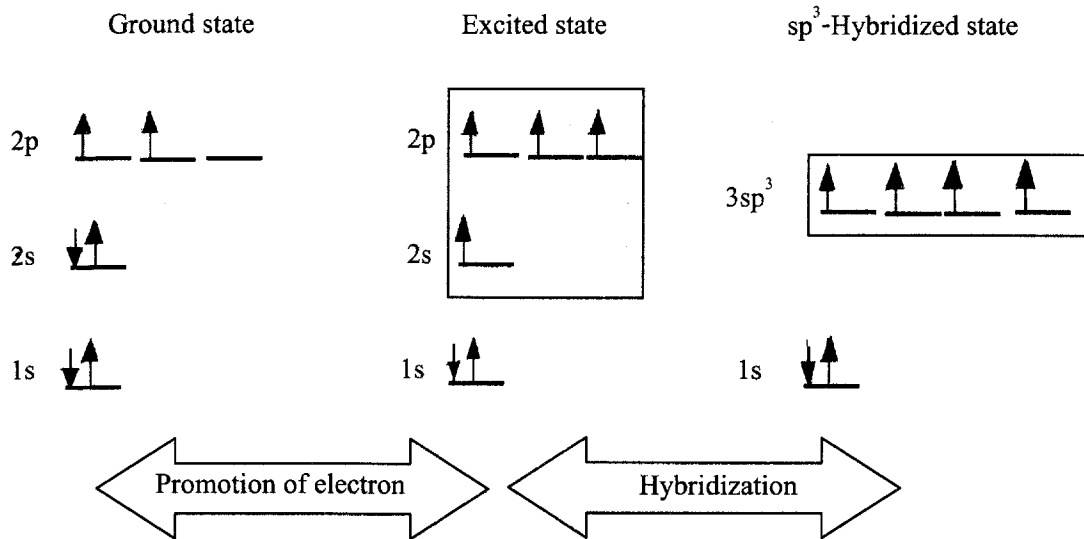


เวเลนซ์อิเล็กตรอนของคาร์บอน คือ 2s และ 2p แต่คาร์บอนไม่ได้ใช้ออร์บิทัลทั้ง 4 (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, และ 2p<sub>z</sub>) นี้ ในการก่อพันธะเลย แต่เกิดการรวมหรือผสม (Hybridization) ออร์บิทัลทั้ง 4 เกิดเป็นออร์บิทัล ลูกผสมใหม่ (Hybrid orbital) ได้ 3 ชนิด ที่แตกต่างกันสำหรับก่อพันธะคือ sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> และ sp ไฮบริดไดเซชัน ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

### 1.9.1. sp<sup>3</sup>-ไฮบริดไดเซชัน : โครงสร้างของมีเทน (sp<sup>3</sup> Hybridization : The Structure of Methane)

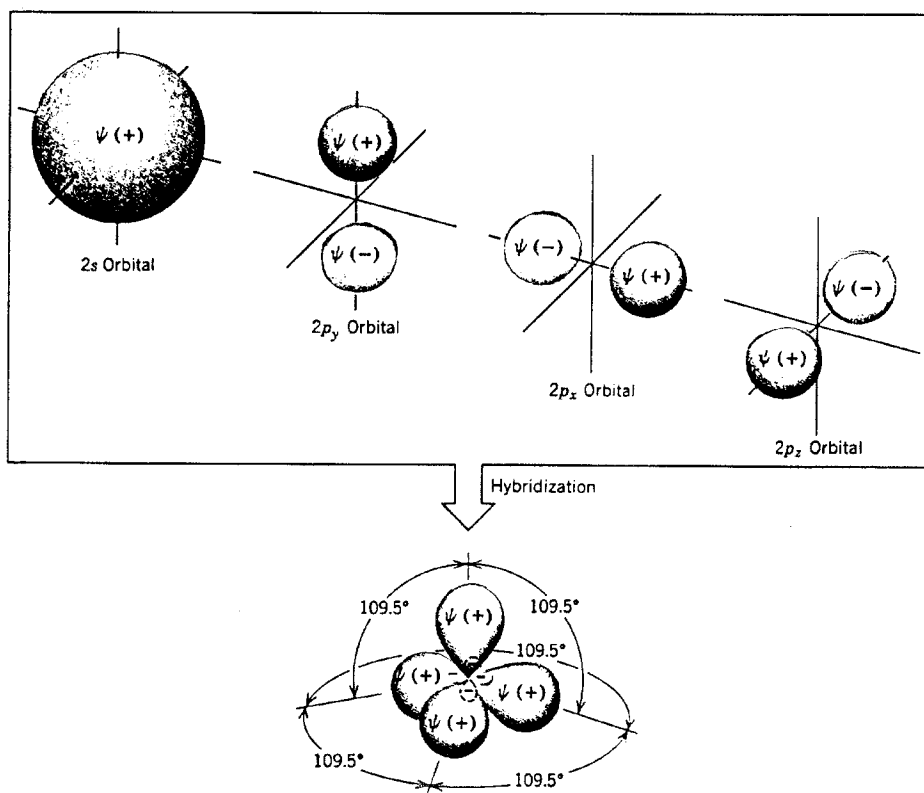
จากการที่คาร์บอนอะตอมมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นเป็น 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> จะเห็นว่าคาร์บอนอะตอมที่สถานะพื้นมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ในออร์บิทัลเพียง 2 ออร์บิทัล ซึ่งสามารถที่จะเกิดพันธะกับอะตอมของไฮโดรเจนหรืออะตอมอื่นได้เพียงสองอะตอมเท่านั้น แต่ทำไมโมเลกุลของมีเทน (CH<sub>4</sub>) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างที่ง่ายที่สุดและเล็กที่สุด อะตอมคาร์บอนสามารถเกิดพันธะกับอะตอมของไฮโดรเจนได้ถึง 4 อะตอมเกิดเป็นโมเลกุลของมีเทน CH<sub>4</sub> ขึ้นได้ ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ตอนแรกไม่สามารถที่จะอธิบายได้จนถึงปี ค.ศ. 1930 ไลนัส พอลลิง (Linus Pauling) ได้เสนอความคิด (idea) ที่สามารถอธิบายปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ทั้งหมดได้ โดยเริ่มแรกเขาได้เสนอความคิดว่า การที่จะทำให้คาร์บอนมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพิ่มขึ้นเป็น 4 ตัวได้นั้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งในออร์บิทัล 2s จะต้องเลื่อนระดับ (promoting) ให้ขึ้นไปอยู่ในออร์บิทัล 2p<sub>z</sub> ที่ว่างอยู่เพื่อให้เกิดการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup> ซึ่งมีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งการเลื่อนระดับของอิเล็กตรอนตัวหนึ่งในออร์บิทัล 2s ให้ขึ้นไปอยู่ในออร์บิทัล 2p<sub>z</sub> ที่มีระดับพลังงานที่สูงขึ้นนี้ในตอนหลังพบว่าต้องใช้พลังงาน +400 kJmol<sup>-1</sup> หลังจากนั้นก็จะเกิดการรวมหรือผสมของหนึ่ง s ออร์บิทัลกับสาม p ออร์บิทัล เกิดเป็นสี่ออร์บิทัลใหม่ ที่มีระดับพลังงานเท่า ๆ กัน เรียก sp<sup>3</sup>-ออร์บิทัล ดังแสดงในรูปที่ 1.9

รูปที่ 1.9 แสดงการเกิด  $sp^3$  ไฮบริไดเซชันของอะตอมคาร์บอน

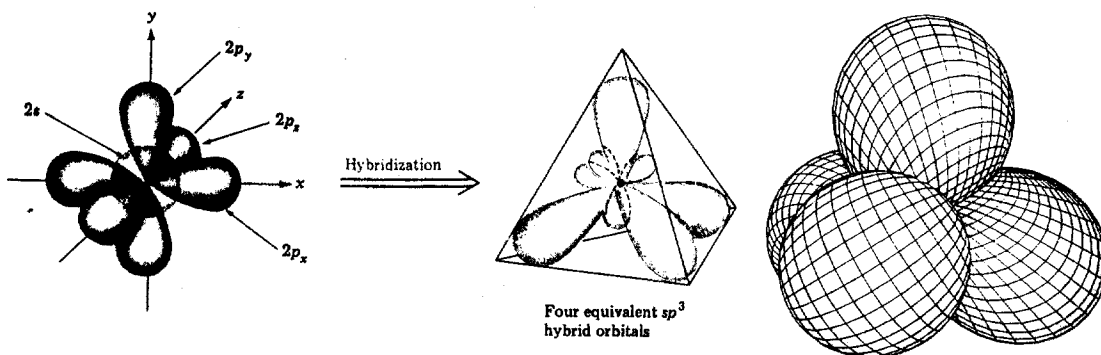


จากความเป็นจริงที่พบว่า คาร์บอนอะตอมเกิดพันธะกับไฮโดรเจนสี่อะตอม และพันธะ C-H ทั้ง 4 พันธะในมีเทนนั้นเหมือนกันหมดแม้ว่าจะเกิดจากออร์บิทัล 2s และ 2p ก็ตาม ไกนัล พอลลิง ได้แสดงให้เห็นเพิ่มเติมอีกโดยจากการพิจารณาโดยใช้คณิตศาสตร์ว่าออร์บิทัล s หนึ่งออร์บิทัล สามารถรวมกันได้กับออร์บิทัล p สามออร์บิทัล หรือเรียกว่าเกิดไฮบริไดซ์ (Hybridize) เพื่อเกิดเป็นออร์บิทัล 4 ออร์บิทัลที่เหมือนกันทุกประการ ออร์บิทัล  $sp^3$  ทั้ง 4 ออร์บิทัลจะจัดเรียงตัวให้ห่างกันที่สุดเพื่อลดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน โดยออร์บิทัลที่เกิดขึ้นทั้ง 4 ออร์บิทัลนี้ชี้ไปยังมุมทั้งสี่ของรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedron) รูปร่างใหม่ของออร์บิทัลที่เกิดขึ้นเรียกว่า ไฮบริด  $sp^3$  ( $sp^3$  hybrid) ซึ่งเกิดจากการรวมกันในเชิงคณิตศาสตร์ของ p ออร์บิทัล 3 อัน และ s ออร์บิทัล 1 อัน ดังแสดงในรูปที่ 1.10

รูปที่ 1.10 แสดงไฮบริไดเซชันของออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมเกิดเป็น  $sp^3$  ออร์บิทัล



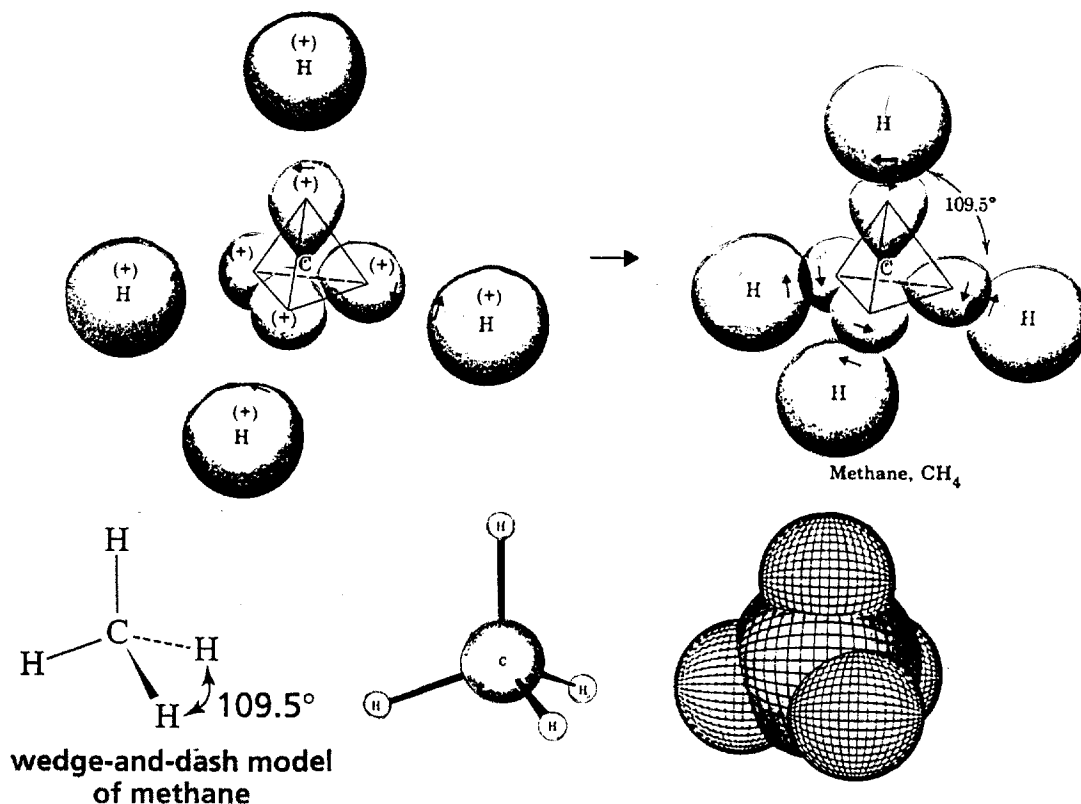
รูปที่ 1.10



จากรูปที่ 1.9 และรูปที่ 1.10 จะเห็นว่าทั้งสี่ออร์บิทัลของ  $sp^3$ -ออร์บิทัลชี้ไปยังมุมทั้งสี่ของรูปเตตระฮีดรอน (tetrahedron) ทำมุม  $109.5^\circ$  ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างโมเลกุลที่มีอะตอมแกนกลางมีการไฮบริไดซ์แบบนี้และมีรูปแบบเตตระฮีดรอน คือ มีเทน  $CH_4$

โครงสร้างของมีเทน เมื่อออร์บิทัลทั้งสี่ของ  $sp^3$ -ไฮบริไดซ์ ของคาร์บอนอะตอม ( $sp^3$ -hybridized carbon atom) เกิดการซ้อนทับ (overlap) กันกับสี่อะตอมของไฮโดรเจน จะเกิดพันธะที่เหมือนกัน คือ พันธะ C-H สี่พันธะ และเกิดเป็นโมเลกุลของมีเทน  $CH_4$  ที่มีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอนเกิดขึ้น โดยมีมุมระหว่างพันธะ H-C-H เป็น  $109.5^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 1.11

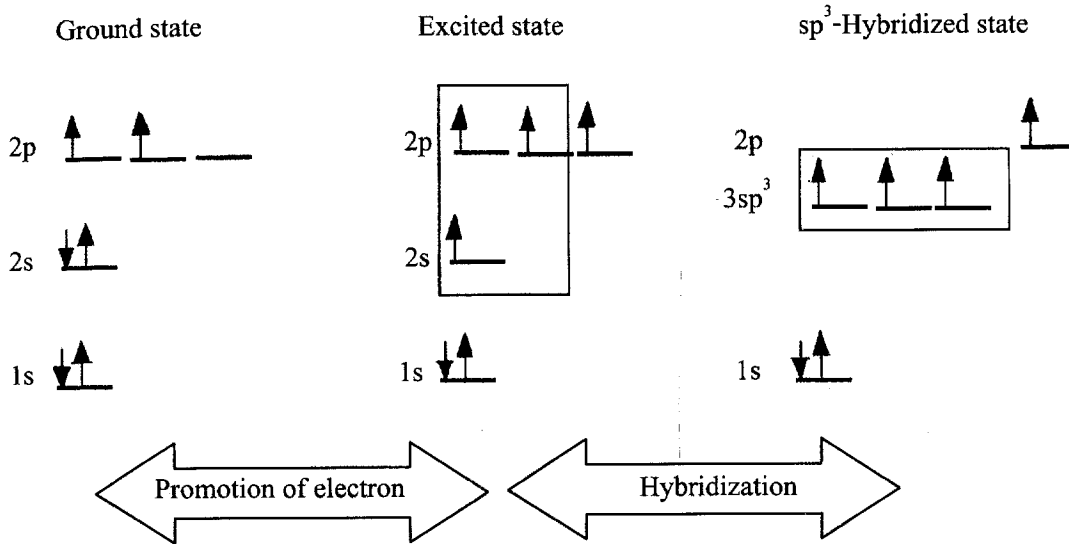
รูปที่ 1.11



1.9.2  $sp^2$ -ไฮบริไดเซชัน : โครงสร้างของเอทิลีน ( $sp^2$ -Hybridization : The Structure of Ethylene)

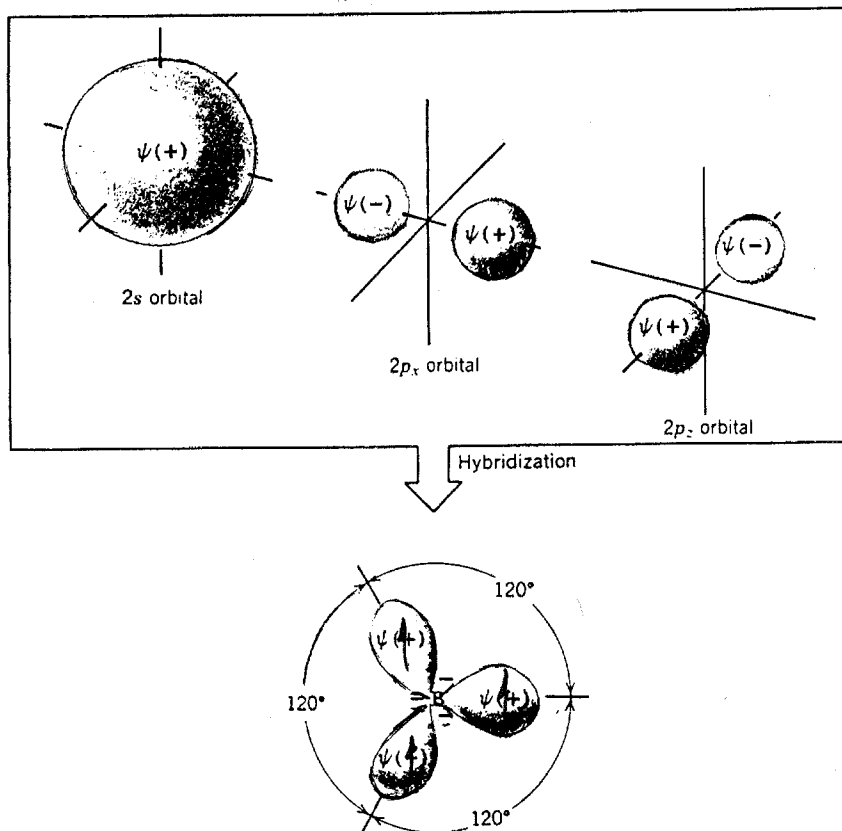
$sp^2$ -ไฮบริไดเซชัน เป็นการรวมหรือผสมของหนึ่ง s ออร์บิทัลกับสอง p ออร์บิทัล เกิดเป็นสามออร์บิทัลใหม่ เรียกว่า  $sp^2$ -ออร์บิทัล เหลือ p ออร์บิทัลว่างอยู่หนึ่งออร์บิทัล ดังแสดงในรูปที่ 1.12

รูปที่ 1.12 แสดงการเกิด  $sp^2$  ไฮบริไดเซชันของอะตอมคาร์บอน

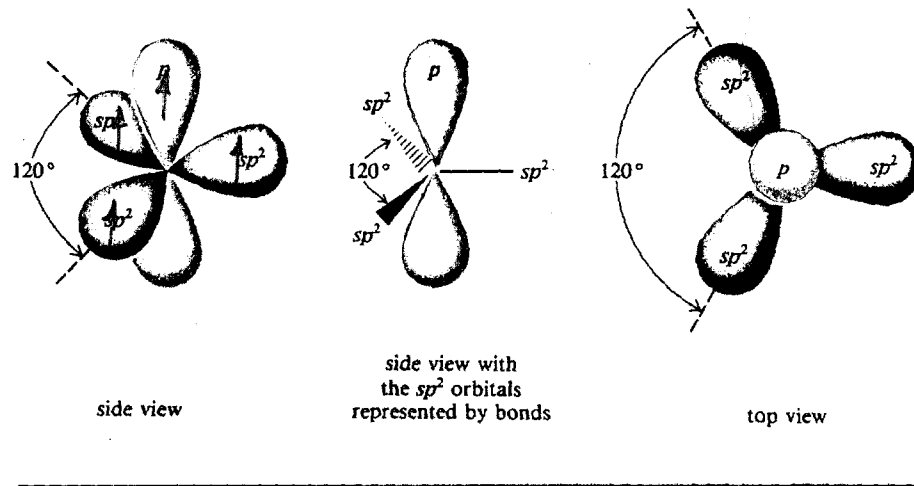


$sp^2$ -ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมเกิดเช่นเดียวกับการเกิด  $sp^3$ -ออร์บิทัล โดยการรวมกันในเชิงคณิตศาสตร์ระหว่าง 2s ออร์บิทัลกับ 2p ออร์บิทัล เท่านั้นรวมกันเป็น  $sp^2$ -ออร์บิทัล เหลือ 2p ออร์บิทัลไว้หนึ่งออร์บิทัลที่ไม่ได้ไฮบริดอยู่ในแนวตั้งฉากกับ  $sp^2$ -ออร์บิทัล ทั้งสาม ดังรูปที่ 1.13

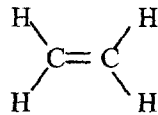
รูปที่ 1.13



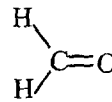
รูปที่ 1.13



ในกรณีของคาร์บอนอะตอมจะอยู่ในสถานะ  $sp^2$ -ออร์บิทัล ได้เมื่อก่อพันธะคู่กับอะตอมอื่น เช่น



เอทิลีน (ethylene)

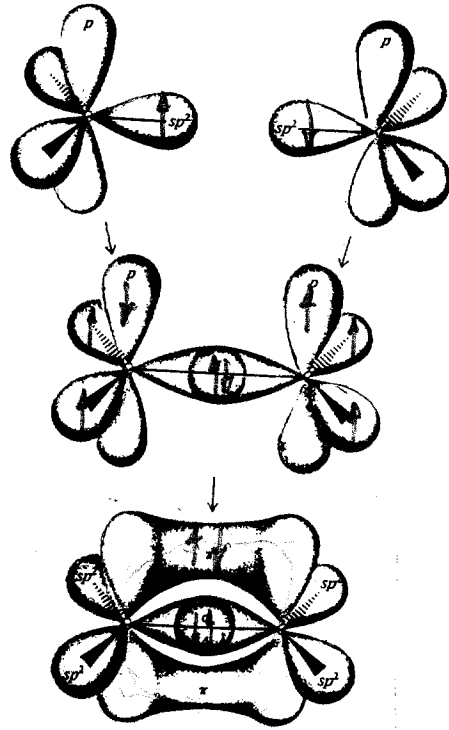


ฟอร์มัลดีไฮด์ (formald.)

### โครงสร้างของเอทิลีน

เมื่อสอง  $sp^2$ -ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมเคลื่อนเข้าหากันก็จะเกิดการก่อพันธะซิกมา (sigma ( $\sigma$ ) bond) ขึ้นมาก่อนด้วยการซ้อนทับกันของ  $sp^2$ - $sp^2$  ออร์บิทัล ในขณะที่เดียวกัน  $p$ -ออร์บิทัลที่เหลืออยู่ที่ยังไม่ได้ไฮบริดของคาร์บอนอะตอมแต่ละตัวก็จะเคลื่อนเข้าหากันเกิดการซ้อนทับกันทางด้านข้างซึ่งกันและกันเกิดพันธะที่สองขึ้นเรียกว่า พันธะไพ (pi ( $\pi$ ) bond) นั่นคือการรวมกันของสอง  $sp^2$ -ออร์บิทัลทำให้เกิดการซ้อนทับกันของ  $sp^2$ - $sp^2$  ออร์บิทัลและมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 4 อิเล็กตรอน ในการเกิดพันธะคู่ของคาร์บอน ( $\text{C} = \text{C}$ ) โดยพันธะหนึ่งเป็นพันธะซิกมา และอีกพันธะหนึ่งเป็นพันธะไพ ดังแสดงในรูปที่ 1.14

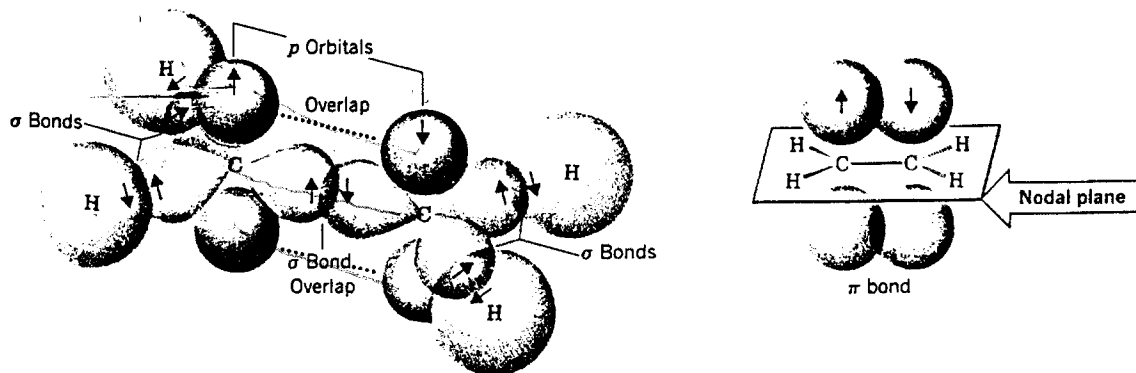
รูปที่ 1.14 การเกิดพันธะซิกมาและพันธะไพของคาร์บอนอะตอม



โครงสร้างของเอทิลีน เกิดจากการรวมกันของสอง  $sp^2$ -ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมกับ 4 อะตอมของไฮโดรเจน อะตอมทุกตัวจะอยู่ในระนาบเดียวกัน (โมเลกุลมีรูปร่างแบนราบ) ทั้งมุม H-C-H และ H-C-C จะมีค่าประมาณ  $120^\circ$  (กล่าวคือ มุม H-C-H มีค่าเท่ากับ  $116.6^\circ$  และมุม H-C-C เท่ากับ  $121.7^\circ$ ) ส่วนความยาวของพันธะ C-H คือ  $1.076 \text{ \AA}$  และความแข็งแรงของพันธะมีค่า 431 กิโลจูลต่อโมล

พันธะ C-C ของเอทิลีนนั้นสั้นและแข็งแรงกว่าพันธะ C-C ในอีเทน กล่าวคือ ความยาวพันธะ C-C ของเอทิลีน คือ 63.6 กิโลจูลต่อโมล (เทียบกับ 368 กิโลจูลต่อโมลในอีเทน) จะเห็นว่าความแข็งแรงของพันธะคู่ไม่ได้มีค่าเป็นสองเท่าของพันธะเดี่ยว (พันธะซิกมา) เนื่องจากการซ้อนทับกันแบบไขว่หว่างออร์บิทัล p สองอันมีประสิทธิภาพน้อยกว่าการซ้อนทับแบบซิกมา ดังแสดงในรูปที่ 1.15

รูปที่ 1.15 โครงสร้างของเอทิลีน

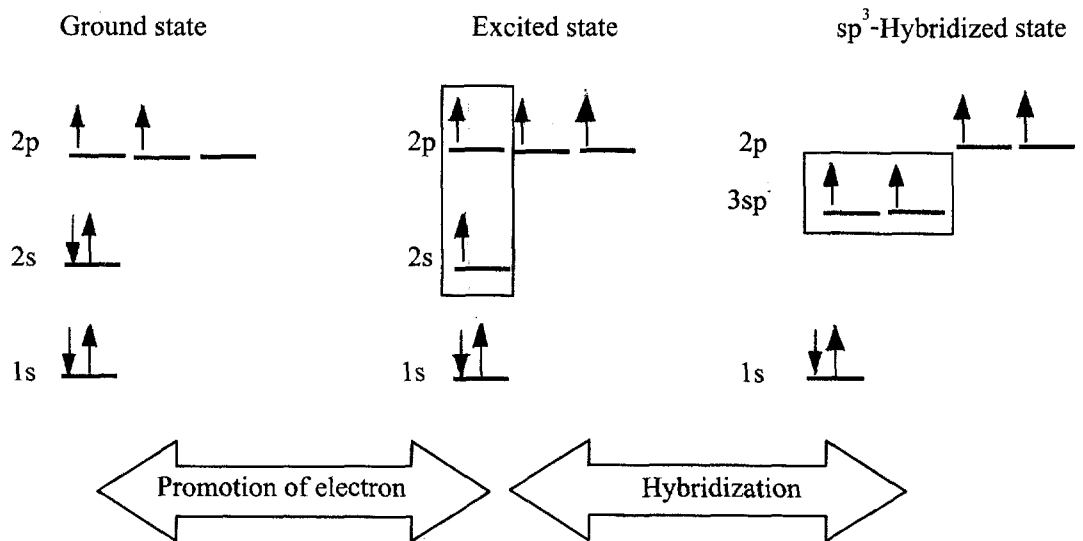


### 1.9.3 sp-ไฮบริไดเซชัน : โครงสร้างของอะเซทีลีน

#### (sp-Hybridization : The Structure of Acetylene)

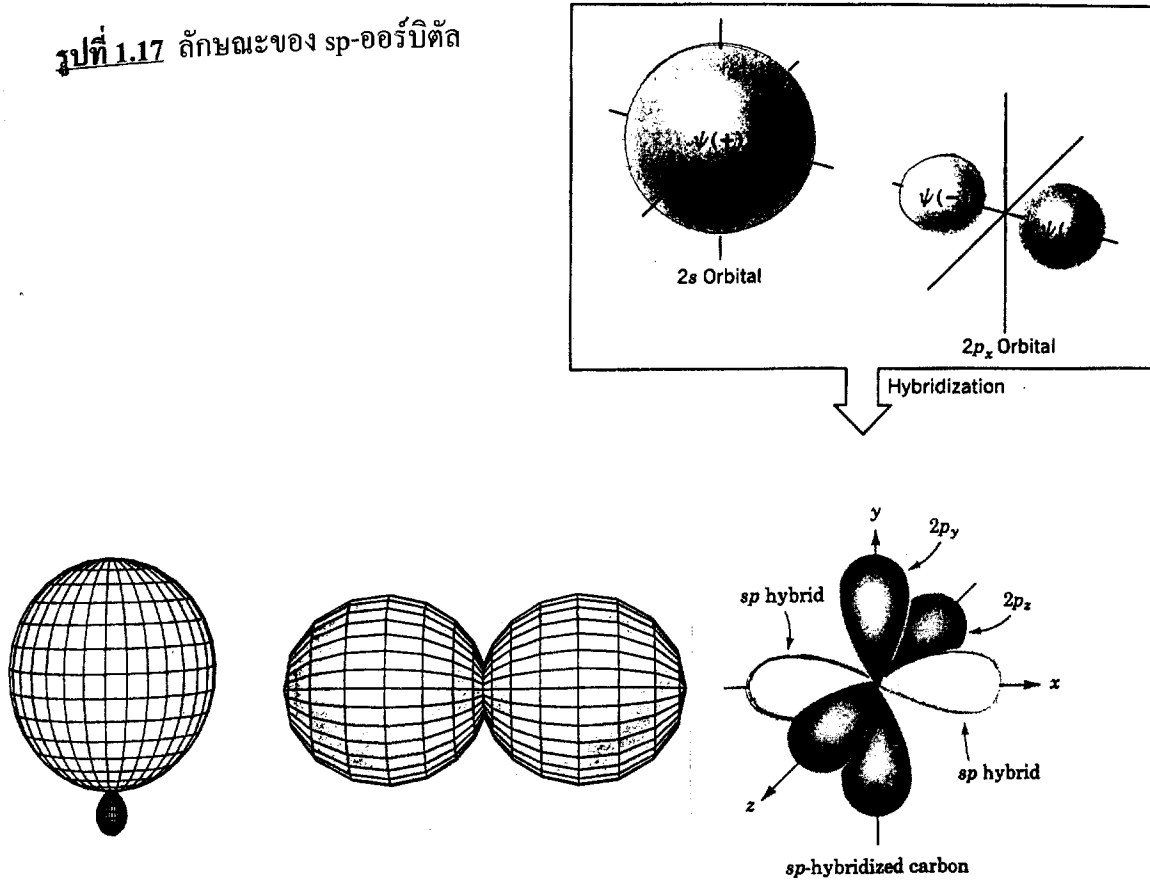
sp-ไฮบริไดเซชัน เป็นการรวมหรือผสมของหนึ่ง s ออร์บิทัลกับหนึ่ง p ออร์บิทัล เกิดเป็นสองออร์บิทัลใหม่เรียกว่า sp ออร์บิทัล เหลือ p ออร์บิทัล ว่างอยู่สองออร์บิทัล ดังแสดงในรูปที่ 1.16

รูปที่ 1.16 แสดงการเกิด sp ไฮบริไดเซชันของอะตอมคาร์บอน



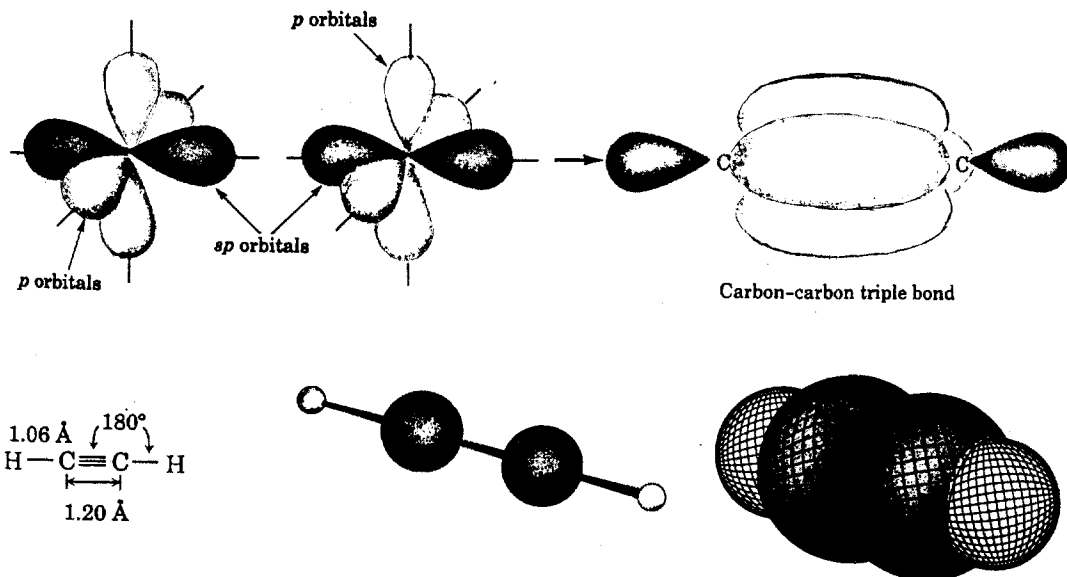
sp-ไฮบริไดเซชัน ในกรณีของคาร์บอนอะตอม sp-ไฮบริไดเซชัน เกิดขึ้นเมื่อคาร์บอนก่อพันธะสาม(triple bond) กับอะตอมอื่น โดยเกิดการรวมหรือผสมของ 2s-ออร์บิทัลกับ 2p-ออร์บิทัลให้ sp ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล รูปร่างเป็นเส้นตรงทำมุม  $180^\circ$  และยังมีเหลือ 2p ออร์บิทัลอีก 2 ออร์บิทัล ที่ไม่เกิดไฮบริดจะอยู่ในแนวตั้งฉากซึ่งกันและกันดังรูปที่ 1.17

รูปที่ 1.17 ลักษณะของ sp-ออร์บิทัล



**โครงสร้างของอะเซทิลีน** เมื่อสอง sp-ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอมเคลื่อนเข้าหากันจะเกิดการก่อกันระชึกมาขึ้นมาก่อน ด้วยการซ้อนทับกันของ sp-sp ออร์บิทัล และในขณะเดียวกันก็จะเกิดการซ้อนทับของ 2p ออร์บิทัลทั้งสองที่เหลืออยู่เกิดพันธะไพ 2 พันธะ ผลของการรวมของสอง sp-ออร์บิทัลนี้ทำให้เกิดพันธะสามของคาร์บอน (triple bond, C≡C) โดยมีพันธะหนึ่งเป็นพันธะซิกมา และอีกสองพันธะเป็นพันธะไพ สำหรับ sp-ไฮบริดออร์บิทัลที่เหลือก็จะก่อกันระชึกมากับอะตอมของไฮโดรเจนเกิดเป็นโมเลกุลของอะเซทิลีนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1.18

รูปที่ 1.18 โครงสร้างของอะเซทิลีน





## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 1

- จงเขียนสูตร โครงสร้างแบบ Lewis structures หรือแบบจุดอิเล็กตรอน (electron-dot) ของโมเลกุลต่อไปนี้
 

(a) $\text{SOCl}_2$	(c) $\text{COCl}_2$
(b) $\text{POCl}_3$	(d) $\text{HONO}_2$ ( $\text{HNO}_3$ )
- จงเขียนสูตร โครงสร้างแบบ Lewis structures หรือแบบจุดอิเล็กตรอน (electron-dot) ของสารประกอบเคมีอินทรีย์ต่อไปนี้
 

(a) $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$	(c) $\text{CH}_3\text{OH}$
(b) $\text{CH}_3\text{NH}_2$	(d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$
- จงเขียนอิเล็กตรอนคอนฟิเกรชันของอะตอมต่อไปนี้
 

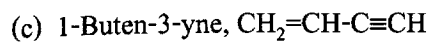
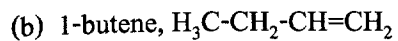
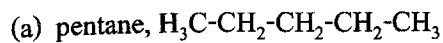
(a) Na	(d) B
(b) N	(e) O
(c) Be	(f) Cl
- จงบอกว่าธาตุคู่ต่อไปนี้ธาตุใดมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า
 

(a) C หรือ Cl	(c) Br หรือ I
(b) N หรือ Br	(d) C หรือ O
- ธาตุที่ก่อพันธะกันต่อไปนี้ ธาตุใดมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า
 

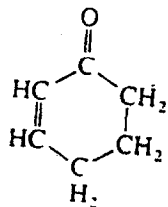
(a) O-H	(c) C-O
(b) C-N	(d) C-S
- คาร์บอนแต่ละตัวของ acetonitrile  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  มีการไฮบริไดเซชันแบบใด ? ( $sp$ ,  $sp^2$  หรือ  $sp^3$ )
- จงเขียนสูตร โครงสร้างแบบเคกูเล (Kekule's structure) หรือแบบเส้นขีด (dash structure) ของสารประกอบเคมีอินทรีย์ต่อไปนี้
 

(a) $\text{C}_3\text{H}_8$	(c) $\text{C}_3\text{H}_6$ (2 โครงสร้าง)
(b) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (2 โครงสร้าง)	(d) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2 โครงสร้าง)

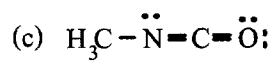
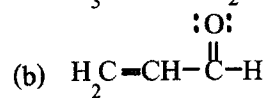
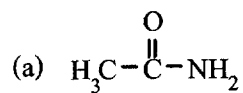
8. จงบอกชนิดของไฮบริไดเซชัน ( $sp$ ,  $sp^2$ , หรือ  $sp^3$ ) ของคาร์บอนอะตอมแต่ละตัวในโมเลกุลต่อไปนี้  
 นี้ว่ามีไฮบริไดเซชันแบบใด



(d)



9. จงเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ของสารประกอบต่อไปนี้



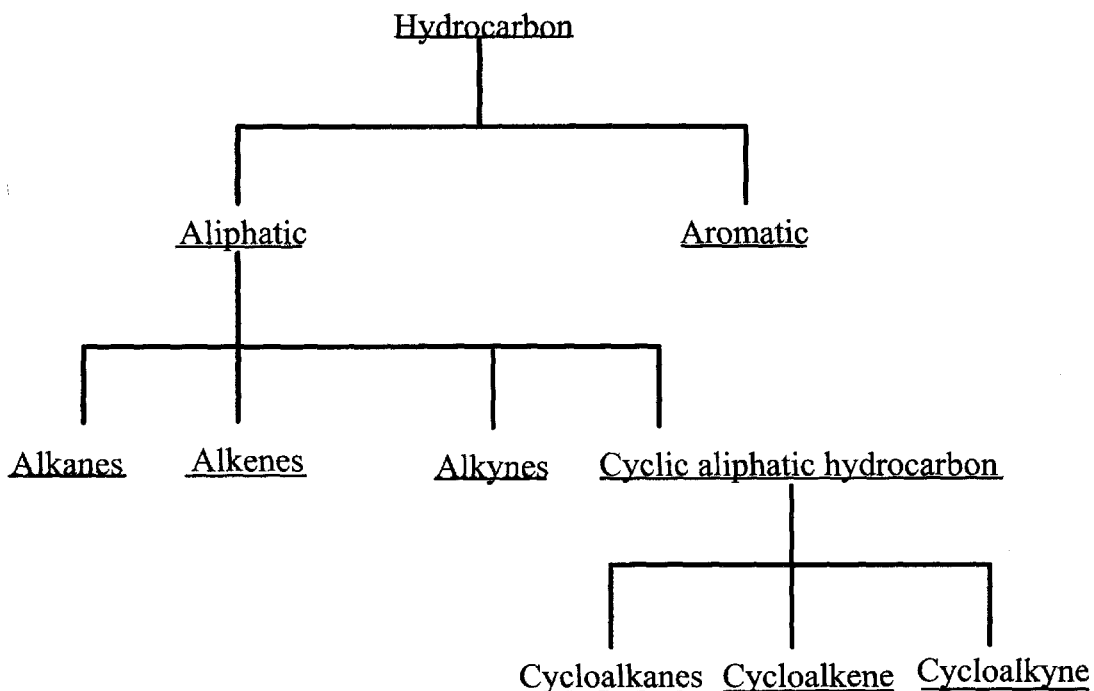
## บทที่ 2

### สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons)

#### 2.1 การแบ่งประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Classification of hydrocarbons)

การที่มีสารประกอบอินทรีย์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้มากมายก็เพราะว่าอะตอมของคาร์บอนไม่เพียงแต่สามารถเกาะกับอะตอมของคาร์บอนอื่นด้วยพันธะโคเวเลนต์ซึ่งอาจเกิดเป็นพันธะเดี่ยว (single bonds) พันธะคู่ (double bonds) หรือพันธะสาม (triple bonds) เท่านั้น แต่ยังสามารถเกาะกับอะตอมของคาร์บอนอื่นอีกเกิดเป็นโซ่ตรง (straight chains) ที่ไม่จำกัดความยาว ซึ่งอาจจะมีกิ่งสาขา (branched chains) หรือต่อกันเป็นวง (ring) ก็ได้

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารประกอบที่มีธาตุสองธาตุคือคาร์บอนกับไฮโดรเจน จัดเป็นสารประกอบหลักในเคมีอินทรีย์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ ๆ ตามโครงสร้างของมันคือ อะลิเฟติก (aliphatic) และอะโรมาติก (aromatic) โดยทางโครงสร้างสารประกอบพวก อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbons) มีวงอะโรมาติกเช่นวงเบนซินหนึ่งวงหรือมากกว่าหนึ่งวง และสารประกอบอะลิเฟติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic hydrocarbons) จะมีโซ่หรือวงคาร์บอนที่ไม่ใช่วงอะโรมาติก ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยต่อไปอีกเป็น อัลเคน (alkanes) อัลคีน (alkenes) และอัลไคน์ (alkynes) การแบ่งชนิดของไฮโดรคาร์บอนสามารถเขียนแผนภูมิได้ดังนี้



## 2.2 หมู่ฟังก์ชันนัล (Functional Groups)

หมู่ฟังก์ชันนัล คือหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่ในโมเลกุลแล้วทำให้โมเลกุลนั้น ๆ มีคุณสมบัติทางเคมีหรือปฏิกิริยาเคมีเฉพาะตัว โมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลเหมือนกันจะทำปฏิกิริยาเคมีคล้ายคลึงกัน ส่วนโมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลแตกต่างกันจะทำปฏิกิริยาแตกต่างกันไป หมู่ฟังก์ชันนัลที่พบเสมอแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1

The main functional groups	Structure	Class of compound	Specific example	Common name of the specific example
A. Functional groups that are a part of the molecular framework	$\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C- \\   &   \end{array}$	alkane	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	ethane, a component of natural gas
	$\begin{array}{c} \diagup & \diagdown \\ & C=C \\ \diagdown & \diagup \end{array}$	alkene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	ethylene, used to make polyethylene
	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	alkyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	acetylene, used in welding
B. Functional groups containing oxygen	$\begin{array}{c}   \\ -C-OH \\   \end{array}$	alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	ethyl alcohol, found in beer, wines, and liquors
	1. With carbon-oxygen single bonds			
	$\begin{array}{c}   & &   \\ -C & -O- & C- \\   & &   \end{array}$	ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	diethyl ether, the common anesthetic
	2. With carbon-oxygen double bonds*			
	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-H \end{array}$	aldehyde	$\text{CH}_2=O$	formaldehyde, used to preserve biological specimens
	$\begin{array}{c} & O & \\ &    & \\   & -C- & C- \\   & &   \end{array}$	ketone	$\begin{array}{c} O \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	acetone, a solvent for varnish and rubber cement
	3. With single and double carbon-oxygen bonds			
$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	carboxylic acid	$\begin{array}{c} O \\    \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} \end{array}$	acetic acid, a component of vinegar	
$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-O- &   \\ &   \end{array}$	ester	$\begin{array}{c} O \\    \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	ethyl acetate, a solvent for nail polish and model airplane glue	
C. Functional groups containing nitrogen**	$\begin{array}{c}   \\ -C-NH_2 \\   \end{array}$	primary amine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	ethylamine, smells like ammonia
	$-\text{C}\equiv\text{N}$	cyanide or nitrile,	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	acrylonitrile, raw material for making Orlon

\*The  $\begin{array}{c} O \\ || \\ >C \end{array}$  group, present in several functional groups, is called a **carbonyl group**. The  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OH \end{array}$  group of acids is called a **carboxyl group** (a contraction of *carbonyl* and *hydroxyl*).

\*\*The  $-\text{NH}_2$  group is called an **amino group**.

เพื่อความสะดวกในการแบ่งประเภทสารประกอบเคมีอินทรีย์ตามชนิดของหมู่ฟังก์ชันนัล เราสามารถแบ่งโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ ออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนใช้ R แทน อาจเป็น อัลคิล หรือ เอริล กับส่วนที่เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล เช่น R-OH เป็นพวกแอลกอฮอล์ R-O-R' เป็นพวกอีเทอร์และ

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$
 เป็นพวกอัลดีไฮด์ เป็นต้น ซึ่งแต่ละประเภทของสารประกอบเคมีอินทรีย์ ซึ่งแบ่งตามชนิดของหมู่ ฟังก์ชันนัลนี้ จะพูดถึงรายละเอียดต่อไป

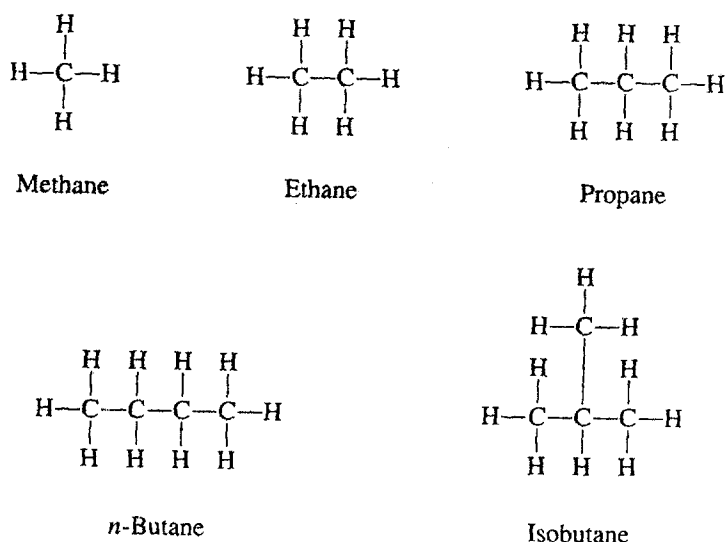
### 2.3 หมู่อัลเคนและอัลคิล : ไอโซเมอร์ (Alkanes and Alkyl Groups : Isomers)

สารประกอบพวกอัลเคนมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  เมื่อ  $n = 1, 2, \dots$  ถ้า  $n$  เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอน จำนวนอะตอมไฮโดรเจนจะเป็น  $2n + 2$  ลักษณะที่สำคัญของโมเลกุลของสารพวกอัลเคนก็คือ อะตอมของคาร์บอนเกาะกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ชนิดพันธะเดี่ยว (single covalent bonds) เท่านั้น

สารประกอบอัลเคนสารแรกที่ย่างที่สุดและมีโครงสร้างเล็กที่สุดคือมีเทน ( $\text{CH}_4$ , methane) ซึ่งมีโมเลกุลเป็นรูปทรงสี่หน้า ไฮโดรเจนทั้งสี่อะตอมจะอยู่ที่มุมทั้งสี่ของทรงสี่หน้า ทำมุม H-C-H เป็นมุมเตตระฮีดรอนซึ่งเท่ากับ  $109.5^\circ$  พันธะระหว่าง C-H ทั้งสี่เหมือนกันทุกประการ มีความยาวพันธะ C-H เท่ากับ 108 pm เป็นพันธะชนิด  $\sigma$  ซึ่งเกิดจากการซ้อนเหลื่อมระหว่าง  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิตอลของคาร์บอนกับ 1s-ออร์บิตอลของไฮโดรเจน จะกล่าวได้ว่าสารประกอบพวกอัลเคนทั้งหมด อะตอม C มีไฮบริดเซชันเป็นแบบ  $sp^3$

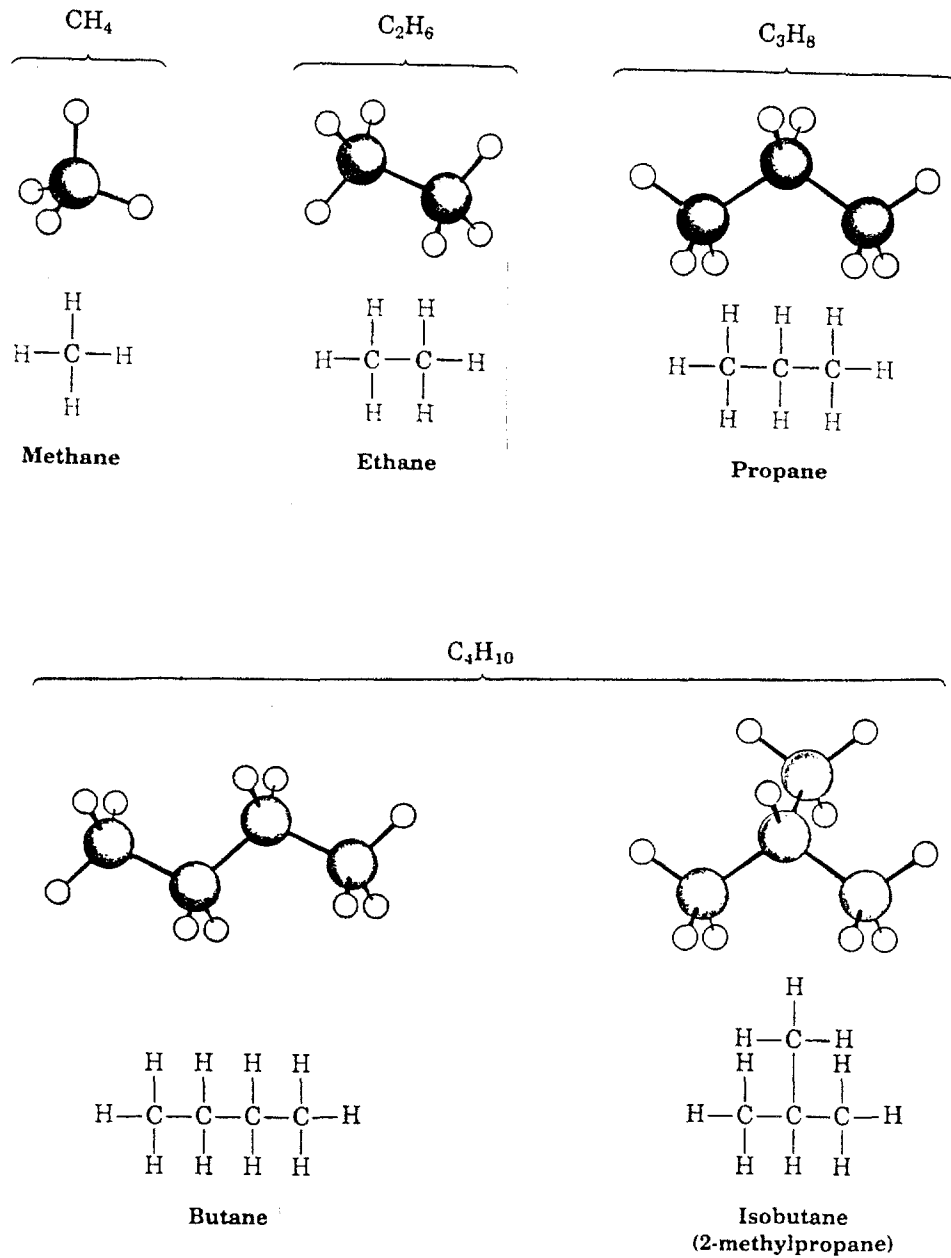
เมื่อเพิ่ม C เรื่อยไปที่ละอะตอมก็จะได้ อีเทน ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ , ethane) โพรเพน ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , propane),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  .....

รูปที่ 2.1

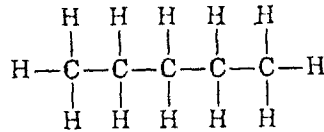
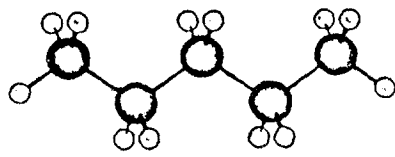


จากรูปที่ 2.1 แสดงรูปโครงสร้างของสารประกอบพวกอัลเคน 4 ตัวแรก (จาก  $n = 1$  ถึง  $n = 4$ ) แก๊สธรรมชาติเป็นส่วนผสมของมีเทน(methane), อีเทน(ethane) และจำนวนเล็กน้อยของโพรเพน(propane) โครงสร้างของอีเทน และโพรเพนเป็นโซ่ตรง แต่สำหรับบิวเทน ( $C_4H_{10}$ , butane) มีโครงสร้างได้ 2 แบบ คือ มีได้ 2 ไอโซเมอร์(isomers) ดังรูปที่ 2.2

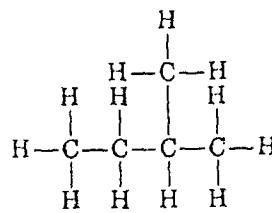
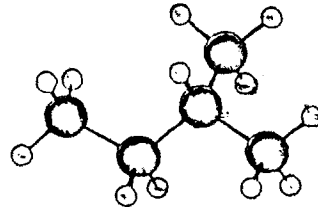
รูปที่ 2.2



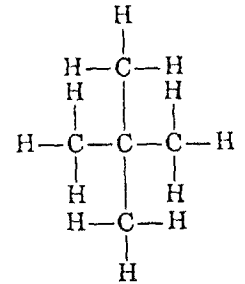
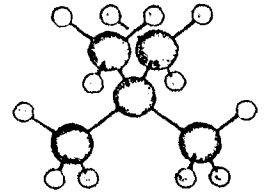
สำหรับอัลเคนที่มีคาร์บอนห้าอะตอม คือ เพนเทน (pentane,  $C_5H_{12}$ ) จะเขียนโครงสร้างได้ 3 แบบ หรือ 3 ไอโซเมอร์ ดังนี้



Pentane



2-Methylbutane



2,2-Dimethylpropane

จากการที่เพนเทนมีโครงสร้างได้ 2 ไอโซเมอร์และเพนเทนมีโครงสร้างได้ 3 ไอโซเมอร์จะเห็นว่าสารเหล่านี้มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่แตกต่างกันที่โครงสร้างจึงเรียกว่าเป็น ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Structural isomers) แต่ละไอโซเมอร์ต่างก็เป็นสารคนละสารกัน มีสมบัติทางเคมีค่อนข้างคล้ายกัน ส่วนสมบัติทางกายภาพต่างกัน เช่น จุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่างกัน สำหรับอัลเคนที่ไม่มีกิ่งสาขา (unbranched alkanes) เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทั้งจุดหลอมเหลวและจุดเดือดจะยังมีค่าสูงขึ้นด้วย ดูตารางที่ 2.2 แต่ในกรณีที่เปรียบเทียบกับอัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากันถ้าอัลเคนนั้นมีกิ่งสาขามากขึ้นจะทำให้จุดเดือดต่ำลง

ตารางที่ 2.2 จุดหลอมเหลวและจุดเดือดของอัลเคนบางตัว

Name of hydrocarbon	Molecular formula	Number of carbon atoms	Melting point ( $^{\circ}C$ )	Boiling point ( $^{\circ}C$ )
Methane	$CH_4$	1	-182.5	-161.6
Ethane	$CH_3-CH_3$	2	-183.3	-88.6
Propane	$CH_3-CH_2-CH_3$	3	-189.7	-42.1
Butane	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	4	-138.3	-0.5
Pentane	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	5	-129.8	36.1
Hexane	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	6	-95.3	68.7
Heptane	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	7	-90.6	98.4
Octane	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	8	-56.8	125.7
Nonane	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	9	-53.5	150.8
Decane	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	10	-29.7	174.0

เมื่อสารประกอบอัลเคนมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มขึ้น จำนวนไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างก็จะเพิ่มตามไปด้วย เช่น ดีเคน ( $C_{10}H_{22}$ , decane) มี 75 ไอโซเมอร์ และอัลเคน  $C_{30}H_{62}$  มี  $4 \times 10^8$  ไอโซเมอร์ แต่ไอโซเมอร์เหล่านี้ส่วนใหญ่ยังไม่พบในธรรมชาติ และยังไม่ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา แต่อย่างไรก็ตามจำนวนตัวเลขของการเกิดไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้างของอัลเคนก็เป็นการอธิบายให้ทราบได้ว่า ไม่มีธาตุใดในโลกนี้ที่เกิดเป็นสารประกอบได้มากเท่ากับคาร์บอน

#### 2.4 การเรียกชื่อสารประกอบอัลเคน (Alkane Nomenclature)

ในสมัยที่ยังรู้จักสารประกอบอินทรีย์จำนวนไม่มาก สารแต่ละชนิดจะมีชื่อเรียกตามแหล่งกำเนิดของสารนั้น ต่อมาเมื่อมีการค้นพบสารประกอบอินทรีย์มากขึ้น การเรียกชื่อสามัญจึงเกิดปัญหาในการจดจำ และเกิดความสับสนเป็นอย่างยิ่ง จึงจำเป็นต้องจัดระบบการเรียกชื่อขึ้นเพื่อให้เป็นระบบเดียวกัน ระบบที่ยอมรับกันและใช้กันทั่วโลกคือ ระบบ IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) ซึ่งมีกฎเกณฑ์ย่อ ๆ ดังนี้

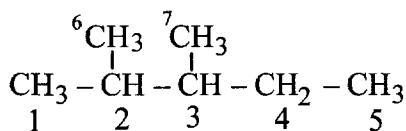
- 1) ลงท้ายชื่อสารประกอบอัลเคนด้วย -ane
- 2) สำหรับสารประกอบอัลเคนที่ไม่มีกิ่งสาขา (Unbranched branched chains) ให้เรียกชื่อตามจำนวนของคาร์บอนอะตอม ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.3

#### ตารางที่ 2.3

Names and formulas of the first ten unbranched alkanes

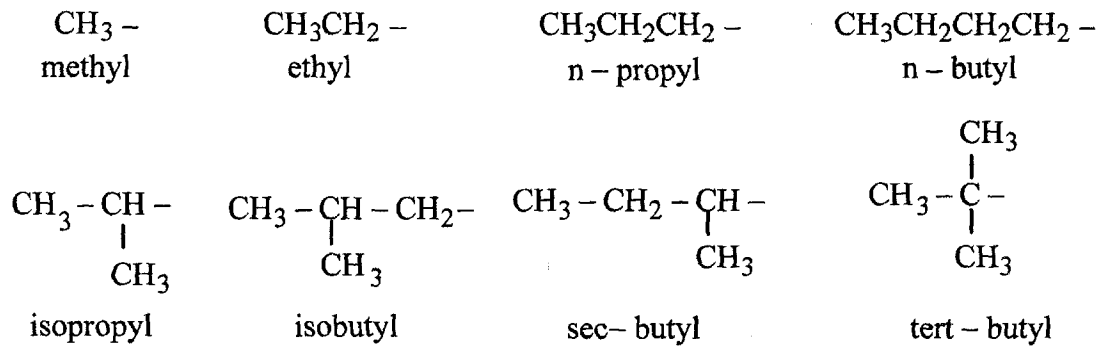
Name	Number of carbons	Molecular formula	Structural formula	Number of structural isomers
methane	1	$CH_4$	$CH_4$	1
ethane	2	$C_2H_6$	$CH_3CH_3$	1
propane	3	$C_3H_8$	$CH_3CH_2CH_3$	1
butane	4	$C_4H_{10}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	2
pentane	5	$C_5H_{12}$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	3
hexane	6	$C_6H_{14}$	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	5
heptane	7	$C_7H_{16}$	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	9
octane	8	$C_8H_{18}$	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	18
nonane	9	$C_9H_{20}$	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	35
decane	10	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	75

- 3) สำหรับสารประกอบอัลเคนที่มีกิ่งสาขา ให้เลือกโซ่ของอะตอมคาร์บอนที่ยาวที่สุดในโมเลกุลเป็นโซ่หลัก แล้วให้เรียกชื่อหลักตามจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโซ่หลักที่เลือกไว้ เช่น

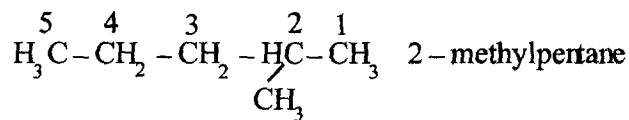




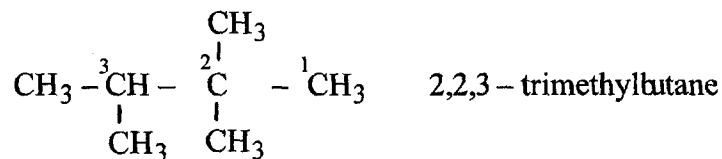
- โซ่หลักก็คือ C ตัวที่ 1 ถึง C ตัวที่ 5 ซึ่งจำนวนอะตอมของ C ในโซ่หลักเท่ากับ 5
- 4) โมเลกุลของอัลเคนที่เกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในโซ่หลักเป็นอัลเคนที่ขาดไฮโดรเจนไปหนึ่งอะตอม เรียกว่า หมู่อัลคิล (alkyl groups) โดยทั่วไปใช้แทนหมู่เหล่านี้ด้วย R และเรียกชื่อหมู่เหล่านี้ โดยตัด -ane ท้ายชื่อของสารประกอบอัลเคนออกแล้วเติม -yl ลงแทน เช่น



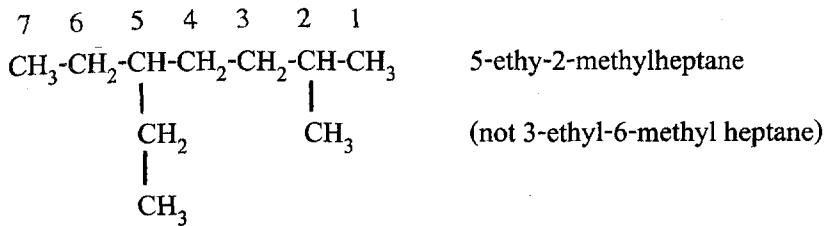
- 5) ระบุตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่โดยเริ่มนับจากปลายด้านที่ทำให้คาร์บอนที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่มีเลขน้อยที่สุด เช่น



- 6) ถ้ามีหมู่อัลคิลเกาะกับโซ่หลักซ้ำกันในโมเลกุลให้ใช้คำว่า di, tri, tetra..... นำหน้าชื่อหมู่ สำหรับ 2,3, และ 4, หมู่ที่ซ้ำกันตามลำดับ ตัวเลขก็ต้องใช้ซ้ำสำหรับหมู่ที่ซ้ำกันเพียงแต่ค้นด้วย จุลภาคและระบุตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักที่มีหมู่เหล่านี้เกาะอยู่ทุก ๆ หมู่ด้วย เช่น



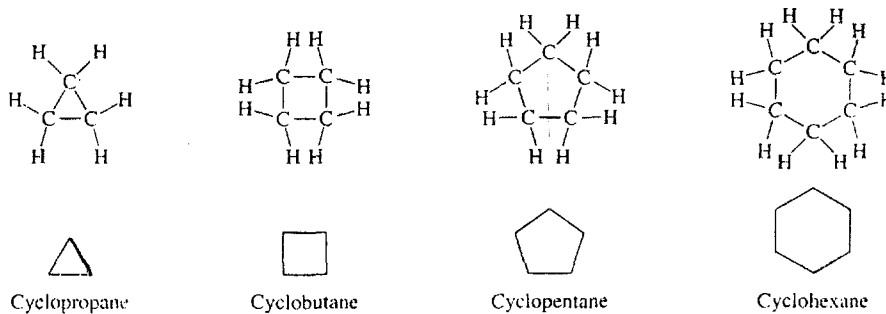
- 7) ถ้าหมู่อัลคิลที่มาเกาะกับโซ่หลักไม่เหมือนกันให้เรียงตามลำดับตัวอักษรในภาษาอังกฤษ (โดยไม่คำนึงถึงตัวเลขและคำ di, tri, tetra.....) และให้ผลรวมของตัวเลขหน้าหมู่อัลคิลนั้นมีค่าน้อยที่สุดเช่น



## 2.5 ไฮโดรคาร์บอน(cycloalkanes)

อัลเคนที่มีโครงสร้างของโมเลกุลต่อกันเป็นวง เรียกว่า ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ  $C_nH_{2n}$  โครงสร้างของสารพวกไฮโดรคาร์บอนที่ง่าย ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 2.3

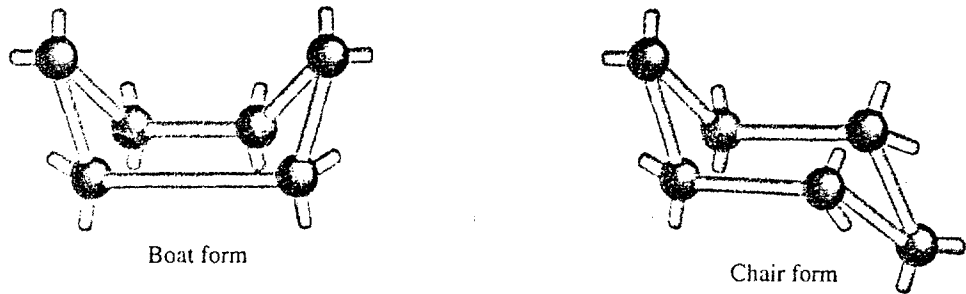
รูปที่ 2.3



สารอินทรีย์เคมีที่สำคัญที่มีคุณสมบัติใช้เป็นยาฆ่าโรคได้จำนวนมากส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างของสารพวกไฮโดรคาร์บอนอยู่ในโมเลกุลมากกว่าหนึ่งวง ในไฮโดรคาร์บอน(cyclopropane,  $C_3H_6$ ) คาร์บอนทั้งสามอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน มุมพันธะมีขนาดเพียง  $60^\circ$  เท่านั้น ต่ำกว่ามุม  $109.5^\circ$  ของทรงสี่หน้ามาก ทำให้โมเลกุลมีความเครียด (strain) มาก จึงไม่ค่อยเสถียร วงแตกได้ง่าย ทำให้ไฮโดรคาร์บอนมีสมบัติไวต่อปฏิกิริยามากกว่าไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น ๆ มุมพันธะในไฮโดรคาร์บอน(cyclobutane,  $C_4H_8$ ) เป็น  $90^\circ$  ก็ยังทำให้โมเลกุลมีความเครียดอยู่ ส่วนโมเลกุล(cyclopentane,  $C_5H_{10}$ ) นั้นมุมพันธะเกือบเท่ากับ  $109.5^\circ$  โดยที่อะตอมคาร์บอนสี่อะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน และอะตอมคาร์บอนอีกหนึ่งอะตอมออกไปนอกระนาบ ทำให้ความเครียดลดลง และในโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน(cyclohexane,  $C_6H_{12}$ ) ก็เช่นกัน มุมพันธะใกล้เคียง  $109.5^\circ$  การที่พันธะ C-C เดี่ยวหมุนได้เสรี วงขนาดใหญ่เช่นไฮโดรคาร์บอนจึงบิดหักขึ้นหักลง(puckered) ได้เพื่อช่วยให้ได้มุมพันธะ  $109.5^\circ$  ทำให้ไม่มีความเครียดโมเลกุลเสถียร ดังนั้นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนจึงมีโครงสร้างที่สำคัญสองแบบคือ แบบเรื่อ

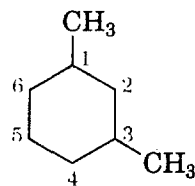
(boat) และ แบบเก้าอี้(chair) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แบบเก้าอี้เป็น โครงรูปที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกเซน เพราะอะตอมของ H ในแบบเก้าอี้อยู่ในลักษณะที่เหลื่อมกันมีความเครียดน้อยที่สุด

รูปที่ 2.4



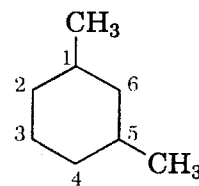
การเรียกชื่อสารประกอบไซโคลอัลเคน ให้เรียกชื่อโดยใช้คำว่า cyclo นำหน้าชื่อของสารพวกอัลเคนตามจำนวนของคาร์บอนอะตอมที่ต่อกันเป็นวงดังชื่อตั้งตัวอย่างในรูปที่ 2.3

ถ้ามีอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่กับไซโคลอัลเคน ต้องระบุตำแหน่งด้วยตัวเลขไปตามวงของไซโคลอัลเคนทางด้านที่ทำให้หมู่ที่สองที่เกาะอยู่มีเลขน้อยที่สุด เช่น

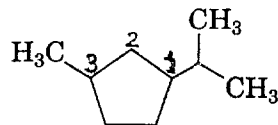


1,3-Dimethylcyclohexane

NOT



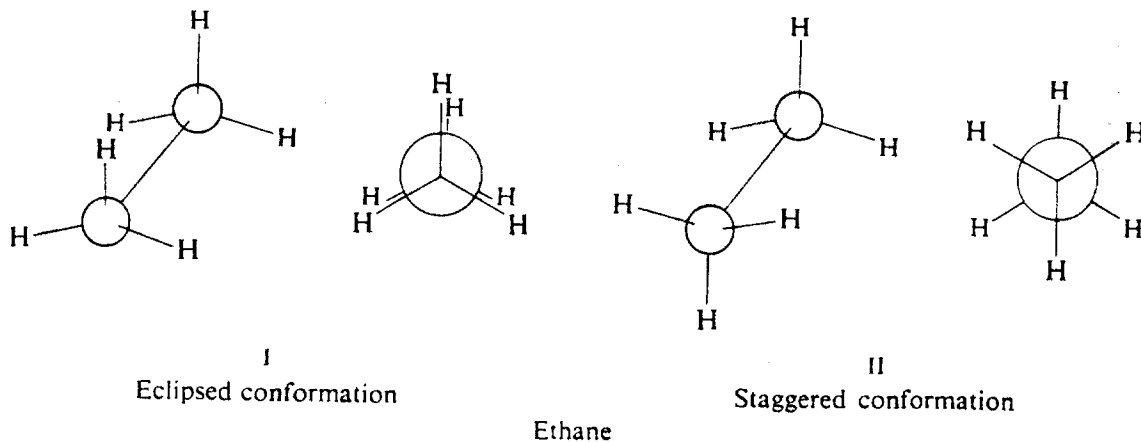
1,5-Dimethylcyclohexane

1-Isopropyl-3-methylcyclopentane  
(NOT 1-methyl-3-isopropylcyclopentane)

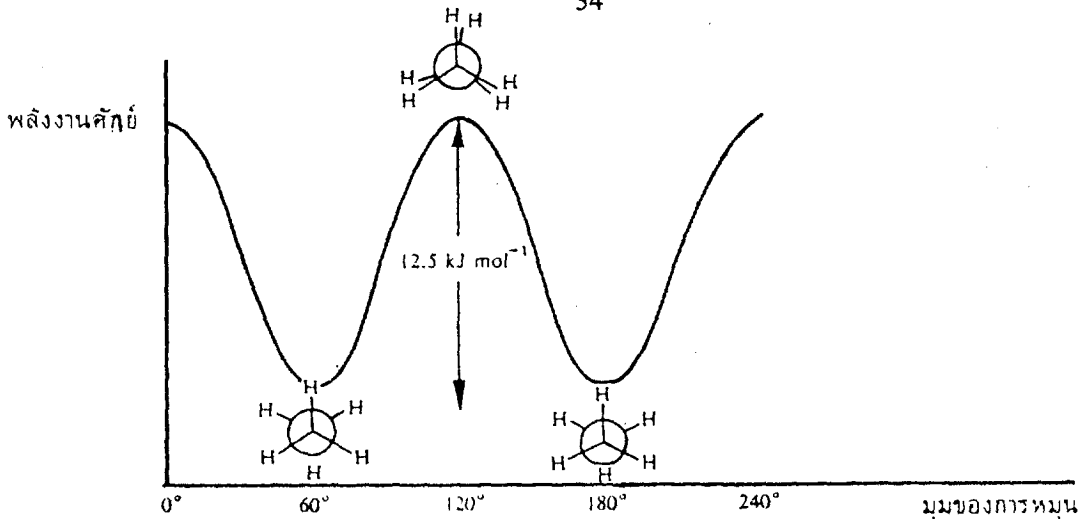
## 2.6 คอนฟอร์เมชันของอัลเคน (Conformations of Alkanes)

จากการที่โมเลกุลของมีเทนมีรูปทรงสี่หน้าพันธะทั้งสี่ของคาร์บอนในมีเทน ทำมุมเตตระฮีดรอนซึ่งกันและกัน ดังนั้นในอัลเคนที่มีคาร์บอนตั้งแต่สองอะตอมขึ้นไป จะพบว่าทิศทางการสัมพัทธ์ของพันธะต่างๆ ของคาร์บอนทั้งสองอะตอมมีมากกว่าหนึ่งแบบ เช่น โมเลกุลอีเทน (ethane,  $C_2H_6$ ) คล้ายกับเอาทรงสี่หน้าสองอันมาต่อซ้อนกันพันธะเดี่ยวระหว่าง C กับ C จะหมุนได้แม้แต่ในอุณหภูมิธรรมดา ทำให้ทิศทางของพันธะต่างๆ มีได้มากกว่าหนึ่งแบบปรากฏการณ์เช่นนี้เรียก **คอนฟอร์เมชัน (Conformation)** และโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลแตกต่างกันไปเนื่องจากการหมุนของอะตอมของ C-C ทำให้เกิดคอนฟอร์เมชันได้หลายลักษณะแต่มีอยู่สองคอนฟอร์เมชันที่โมเลกุลอีเทนอยู่ในลักษณะที่ต่างกันมากที่สุด คือ **ในลักษณะที่ I** ซึ่งพันธะ C - H ของคาร์บอนทั้งสองอะตอมซ้อนบังกันพอดี เรียก **Eclipsed conformation** และลักษณะที่ II พันธะ C-H ของคาร์บอนอะตอมหนึ่งอยู่กึ่งกลางระหว่างพันธะ C-H ของคาร์บอนอีกอะตอมหนึ่ง ถือเป็นแบบเหลื่อมกันเรียก **Staggered conformation** **ดังรูปที่ 2.5**

**รูปที่ 2.5**



การเปลี่ยนแปลงไปมาระหว่างคอนฟอร์เมชันต่างๆ ไม่ได้เป็นไปอย่างเสรีทีเดียว แต่ขึ้นอยู่กับพลังงานของโมเลกุล คือ คอนฟอร์เมชันชนิด Staggered จะเป็นคอนฟอร์เมชันที่เสถียรที่สุด เพราะมีการผลักกันน้อยที่สุดระหว่างอะตอมของ H กับอะตอมของ H ที่อยู่เคียงกัน ดังนั้นจะมีพลังงานศักย์ต่ำที่สุดในขณะที่คอนฟอร์เมชันชนิด Eclipsed จะมีการผลักกันมากที่สุดระหว่างอะตอมของ H กับอะตอม H ที่อยู่เคียงกัน จึงเป็นคอนฟอร์เมชันที่ไม่เสถียร จะมีพลังงานศักย์สูงที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ดังนั้นอุณหภูมิธรรมดามากกว่า 99% ของโมเลกุลอีเทนจะอยู่ในลักษณะของ Staggered conformation รูปที่ 2.6



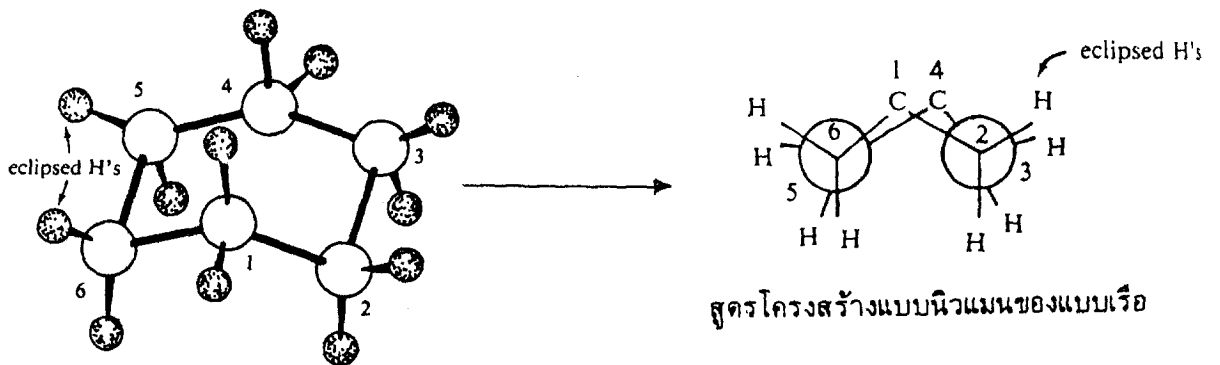
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์เนื่องจากการหมุนของอะตอมของคาร์บอนรอบเดี่ยวในอีเทน

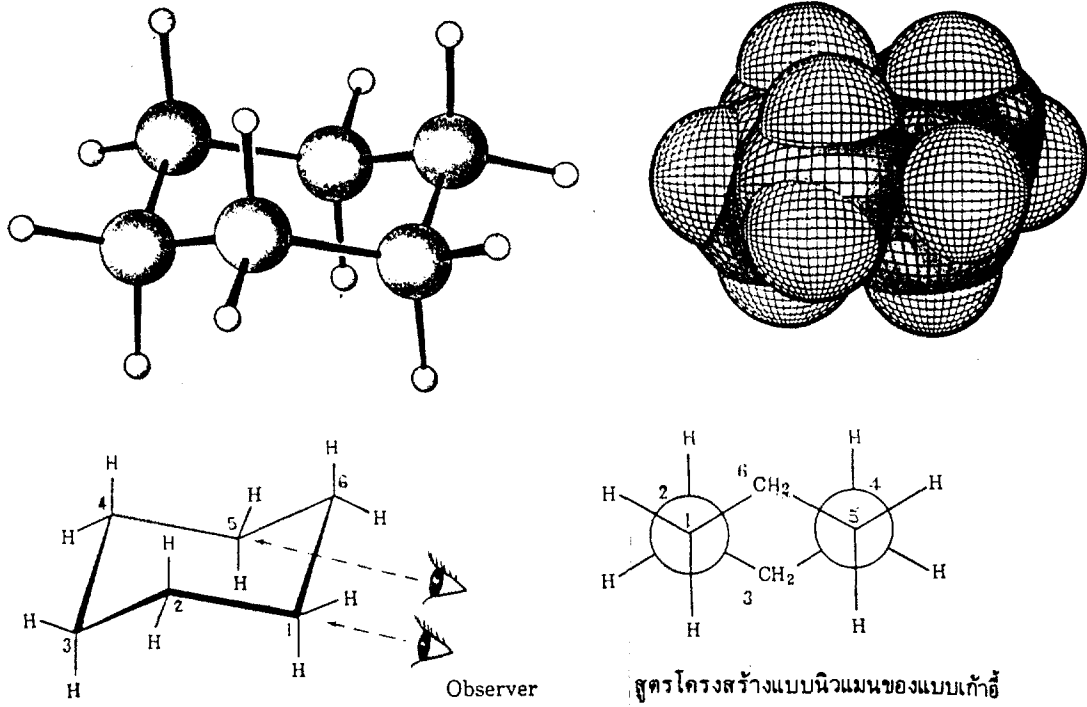
**2.7 คอนฟอร์เมชันของไซโคลอัลเคน (Conformations of Cycloalkanes)**

ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane,  $C_6H_{12}$ ) เป็นสารที่สำคัญที่สุดของสารพวกไซโคลอัลเคน สารเคมีอินทรีย์ที่สำคัญจำนวนมากที่เกิดในธรรมชาติส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างของไซโคลเฮกเซนอยู่ในโมเลกุล

โครงสร้างของไซโคลเฮกเซนนั้น ดังที่กล่าวไปแล้วว่าการที่พันธะเดี่ยว C-C หมุนได้อย่างเสรี คาร์บอนในวงแหวนของไซโคลเฮกเซนจึงสามารถบิดหักขยับลง (puckered) ได้เพื่อช่วยให้ได้มุมของพันธะ C-C-C เป็นมุมทรงสี่หน้า  $109.5^\circ$  (tetrahedral angle,  $109.5^\circ$ ) ทำให้โมเลกุลเสถียรไม่มีความเครียด ดังนั้นโมเลกุลของไซโคลเฮกเซนจึงมีโครงสร้างที่สำคัญสองคอนฟอร์เมชัน คือ คอนฟอร์เมชันแบบเรือ (boat conformation) และคอนฟอร์เมชันแบบเก้าอี้ (chair conformation) คอนฟอร์เมชันแบบเก้าอี้เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไซโคลเฮกเซน เพราะพันธะ C-H ทุกพันธะของคอนฟอร์เมชันแบบเก้าอี้ของไซโคลเฮกเซนอยู่กันแบบเหลื่อมกัน (สแตกเกอร์ด, staggered) ส่วนคอนฟอร์เมชันแบบเรือ พันธะ C-H ทุกพันธะอยู่กันแบบซ้อนบังกัน (อีคลิปส์ด, eclipsed) ทำให้เกิดการผลักกันมากที่สุดระหว่างอะตอมของ H ที่อยู่ใกล้เคียงกัน จึงเป็นคอนฟอร์เมชันที่ไม่เสถียร ดังแสดงในรูปที่ 2.7

รูปที่ 2.7 แสดงคอนฟอร์เมชัน และNewman projection ของไซโคลเฮกเซน แบบเก้าอี้และแบบเรือ



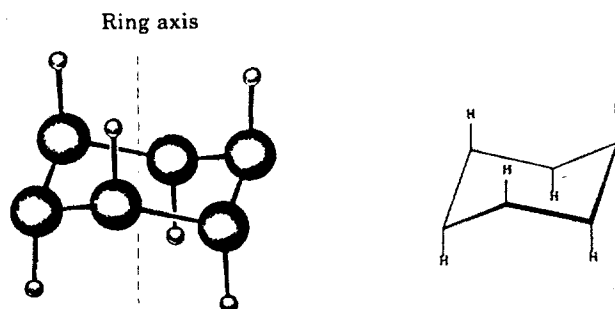


**2.8 พันธะในแนวแกนและในแนวศูนย์สูตรของไซโคลเฮกเซน**

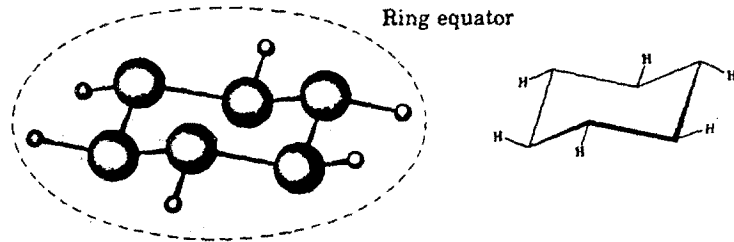
(Axial and Equatorial Bonds in Cyclohexane)

จากคอนฟอร์เมชันแบบเก้าอี้ของไซโคลเฮกเซนจะเห็นว่าพันธะ C-H ในวงแหวนของไซโคลเฮกเซน จัดแบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือพวกหนึ่งเป็นพันธะ C-H ที่ขนานกับแกนที่ตั้งฉากกับแนวระนาบเฉลี่ยของวงแหวนซึ่งเป็นพวกที่อยู่ในทิศทางขึ้นและลงในแนวดิ่ง ไฮโดรเจนพวกที่อยู่ในแนวดิ่งขึ้นและลงนี้เรียกไฮโดรเจนแนวแกน (Axial Hydrogens) ส่วนอีกพวกเป็นพันธะ C-H ในแนวระนาบของวงแหวน ไฮโดรเจนพวกที่อยู่ในแนวระนาบนี้เรียกไฮโดรเจนแนวศูนย์สูตร (Equatorial Hydrogens) ดังแสดงใน รูปที่ 2.8

รูปที่ 2.8 ไฮโดรเจนอะตอมในแนวแกนและในแนวศูนย์สูตรของไซโคลเฮกเซน



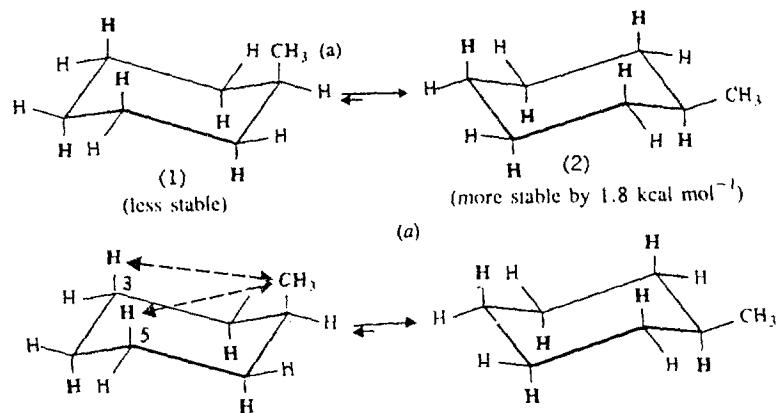
(a) Six axial hydrogens (parallel to axis of ring)



(b) Six equatorial hydrogens (in a band around the equator of the ring)

ในกรณีที่มีหมู่ใหญ่กว่าไฮโดรเจนอะตอมมาเกาะเช่นเมทิลไซโคลเฮกเซน (Methylcyclohexane) ถ้าหมู่เมทิล (methyl group,  $\text{CH}_3$ ) อยู่ที่แนวแกน หมู่เมทิลที่เกาะอยู่กับ C ตำแหน่งที่ 1 และไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่กับ C ตำแหน่งที่ 3 และที่ 5 ในแนวแกนจะเกิดการผลักกัน การเกิดการผลักกันนี้เรียก **1,3 - diaxial interaction** ทำให้โมเลกุลไม่เสถียร แต่ถ้าหมู่เมทิลอยู่ในแนวศูนย์สูตรการผลักกันจะน้อยลง ดังนั้นคอนฟอร์เมชันที่หมู่เมทิลอยู่ในแนวศูนย์สูตรจะมีพลังงานต่ำกว่าและจะเสถียรกว่า ที่อุณหภูมิห้องโมเลกุลของเมทิลไซโคลเฮกเซน ประมาณ 95% จะอยู่ในคอนฟอร์เมชันแบบที่หมู่เมทิลอยู่ในแนวศูนย์สูตร ดังรูปที่ 2.9

รูปที่ 2.9



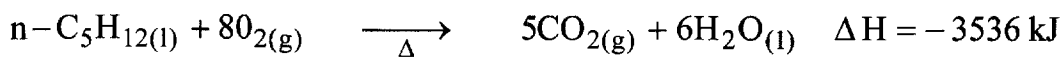
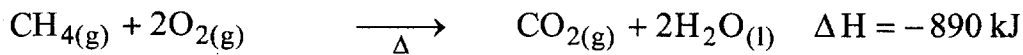
ถ้าหมู่ที่มาเกาะที่วงแหวนของไซโคลเฮกเซนยิ่งใหญ่ขึ้นก็จะยิ่งทำให้มีพลังงานแตกต่างกันมากขึ้นระหว่างคอนฟอร์เมชันที่มีหมู่ใหญ่มาเกาะในแนวแกนและในแนวศูนย์สูตร ดังนั้นหมู่ที่มาแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมมักจะอยู่ในตำแหน่งแนวศูนย์สูตรซึ่งจะมีพลังงานต่ำกว่าและเสถียรกว่า อยู่ในตำแหน่งแนวแกนเสมอ

## 2.9 ปฏิกิริยาของอัลเคน

โดยทั่วไปอัลเคนมีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากอัลเคนเป็นสารประกอบที่อิ่มตัว และไม่มีหมู่ฟังก์ชันนัล แต่อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะที่มีพลังงานสูงเช่นเมื่อใช้แสงหรือความร้อน อัลเคนก็สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ มักจะให้ผลผลิตหลายชนิด

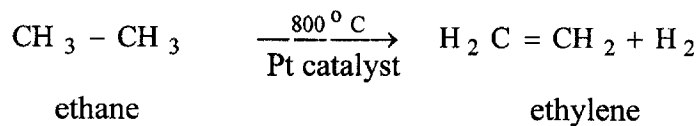
### 2.9.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion)

การเผาไหม้ของแก๊สธรรมชาติ น้ำมันรถยนต์และเครื่องยนต์ เป็นปฏิกิริยาที่อัลเคนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และสิ่งที่สำคัญคือความร้อน เป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อนหรือพลังงานอย่างสูง (highly exothermic) เช่น



### 2.9.2 ปฏิกิริยาแตกไฮโดรเจน (Dehydrogenation)

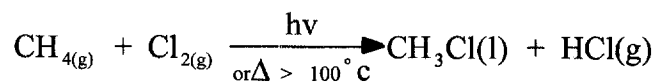
เมื่อใช้อุณหภูมิสูงและมีคะตะลิสต์ (catalyst) เช่น Pt หรือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ไฮโดรเจนสองอะตอมของอัลเคนสามารถแตกแยกออกจากโมเลกุลของอัลเคนเกิดเป็นแก๊ส  $\text{H}_2$  และทำให้เกิดพันธะคู่ขึ้นภายในโมเลกุลของอัลเคนได้ผลผลิตเป็นสารพวกอัลคีน เช่น



เอทิลีนที่ได้ใช้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมโพลีเมอร์

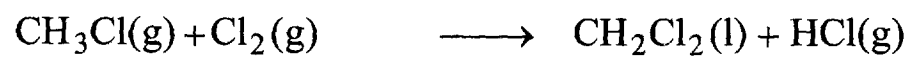
### 3. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจน (Halogenation)

เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมไฮโดรเจนในอัลเคนถูกแทนที่ด้วยอะตอมของหมู่เฮโลเจนตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่างมีเทนกับ  $\text{Cl}_2$  เมื่อใช้แสงหรืออุณหภูมิสูงกว่า  $100^\circ \text{C}$  โมเลกุลของ  $\text{Cl}_2$  จะแตกออกเป็นอะตอม Cl ที่ว่องไวมากทำปฏิกิริยากับมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) ได้ methyl chloride กับ HCl ดังสมการ



ถ้าในปฏิกิริยานี้มีแก๊ส  $\text{Cl}_2$  ที่มากเพียงพอปฏิกิริยาก็จะเกิดต่อไปอีก ดังนี้

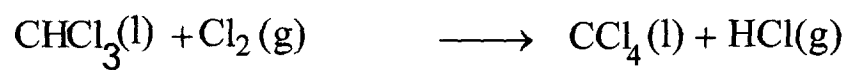




methylene  
chloride



chloroform



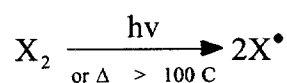
carbon  
tetrachloride

### 3.0 กลไกของปฏิกิริยา (Reaction Mechanisms).

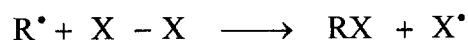
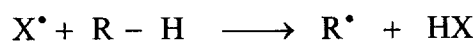
ปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น เป็นปฏิกิริยาแบบ ฟรีเรดิคัล (free radical) ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาหลายขั้นตอนต่อเนื่องกัน แต่ละขั้นตอนจะให้ฟรีเรดิคัลซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว(แสดงด้วยจุดเดี่ยวบนอะตอมของเฮโลเจน) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ และจะทำปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไปอีกหลายขั้นตอนต่อเนื่องกัน จนกว่าสารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยาหมดไป หรือฟรีเรดิคัลทำปฏิกิริยากันเองกลายเป็นโมเลกุลที่ไม่ว่องไว

ถ้าให้  $X_2$  แทนเฮโลเจน ( $Cl_2, Br_2$ , หรือ  $I_2$ ) และ  $R-H$  แทนอัลเคนทั่วไป กลไกของปฏิกิริยาทั่วไป จะเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

#### (1) ขั้นริเริ่มเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain initiation step)



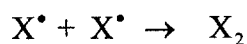
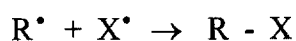
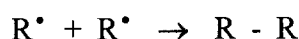
#### (2) ขั้นแพร่ปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain propagation step)



ปฏิกิริยาทั้งสองนี้เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่คือจะเกิดขึ้นเรื่อยๆ ตามลักษณะที่แสดงไว้ในสมการทั้งสอง

#### (3) ขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain termination step)

เป็นขั้นที่ฟรีเรดิคัลทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นโมเลกุลที่ไม่ว่องไว เป็นเหตุให้ปฏิกิริยาลูกโซ่สิ้นสุดลง ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ 3 ปฏิกิริยาดังนี้

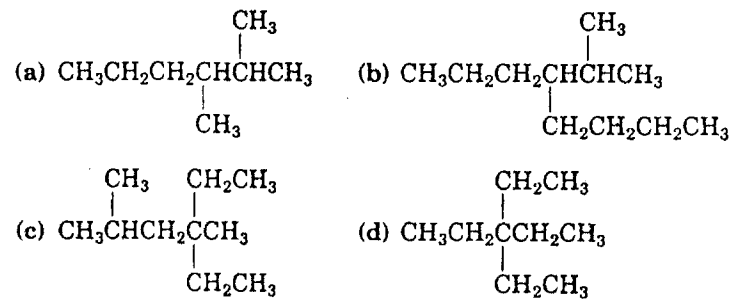


## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 2

## Hydrocarbons

- จงเขียนสูตรโครงสร้าง (structural isomers) ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของอัลเคนต่อไปนี้
  - $C_7H_{16}$
  - $C_5H_{11}Cl$
  - $C_4H_8Br_2$
- จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบต่อไปนี้
  - สารประกอบอัลคีน,  $C_7H_{14}$
  - สารประกอบไซโคลอัลคีน,  $C_3H_4$
  - สารประกอบคีโตน,  $C_4H_8O$
  - สารประกอบไนไตรล์,  $C_5H_9N$
- จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารต่อไปนี้
  - Alcohols with formula  $C_4H_{10}O$
  - Amines with formula  $C_5H_{13}N$
  - Ketones with formula  $C_5H_{10}O$
  - Aldehydes with formula  $C_5H_{10}O$
  - Ester with formula  $C_4H_8O_2$
  - Ethers with formula  $C_4H_{10}O$
- จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบต่อไปนี้
  - 2-Methylheptane
  - 4-Ethyl-2-methylhexane
  - 4-Ethyl-3, 4-dimethyloctane
  - 2, 4, 4 Trimethylheptane
  - 1, 1-Dimethylcyclopentane
  - 4-Isopropyl-3-methylheptane

5. จงเรียกชื่อแบบ IUPAC ของอัลเคนต่อไปนี้



6. จงเรียกชื่อแบบ IUPAC ของไอโซเมอร์ทั้งห้าของ  $\text{C}_6\text{H}_{14}$

7. ชื่อของสารประกอบต่อไปนี้ไม่ถูกต้อง จงเขียนสูตร โครงสร้างและเขียนชื่อใหม่ให้ถูกต้อง

- (a) 2-dimethylbutane
- (b) 3-Isopropylhexane
- (c) 2-ethylpentane
- (d) 4-methylhexane

### บทที่ 3

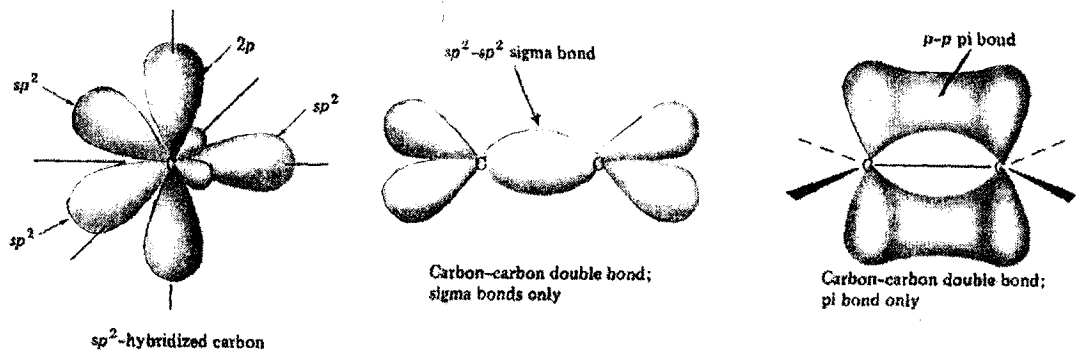
## อัลคีนและอัลไคน์ (Alkenes and Alkynes)

อัลคีน (Alkenes) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ภายในโมเลกุลมีพันธะคู่ (double bond) ของ  $C=C$  อยู่ มีสูตรทั่วไปคือ  $C_nH_{2n}$  ในสมัยก่อนเรียกสารประกอบพวกอัลคีนนี้ว่า โอลิฟิน (olefins)

สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ภายในโมเลกุลมีพันธะสาม (triple bond) ของ  $C\equiv C$  อยู่ จัดเป็นสารประกอบพวกอัลไคน์ (Alkynes) มีสูตรทั่วไป คือ  $C_nH_{2n-2}$

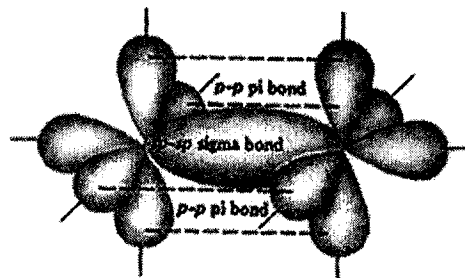
อัลคีนตัวแรกที่ยางที่สุดและ โครงสร้างเล็กที่สุดคือเอทิลีน (ethylene,  $C_2H_4$ ) โมเลกุลของเอทิลีนมีพันธะคู่อยู่ 1 พันธะ เป็นพันธะซิกมา (Sigma bond  $\sigma$ ) หนึ่งพันธะและพันธะไพ (pi bond,  $\pi$ ) หนึ่งพันธะ พันธะซิกมาเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันระหว่าง  $sp^2$ - ไฮบริดออร์บิทัล ของอะตอมคาร์บอนทั้งสอง ส่วนพันธะไพเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของ p- ออร์บิทัลที่เหลือของคาร์บอนของทั้งสองอะตอมนั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.1

รูปที่ 3.1



สำหรับสารประกอบพวกอัลไคน์ที่มี โมเลกุลขนาดเล็กที่สุดได้แก่อะเซทิลีน (acetylene,  $C_2H_2$ ) สูตรโครงสร้างของอะเซทิลีนเป็นเส้นตรงเกิดจาก  $sp$ - ไฮบริไดซ์คาร์บอนสองอะตอมต่อเชื่อมกันโดยที่  $sp$ - ไฮบริดออร์บิทัล ซ้อนกันเกิดเป็น พันธะซิกมา (sigma bond,  $\sigma$ ) และ  $p$ - ออร์บิทัลที่เหลือที่ไม่ได้ไฮบริไดซ์ซึ่งจะตั้งฉากอยู่กับ  $sp$ - ไฮบริไดซ์ออร์บิทัลของแต่ละคาร์บอนของอะตอมนั้น ขนานกัน  $p$ - ออร์บิทัลที่เหลือนี้จึงเกิดการซ้อนกันเกิดเป็นพันธะไพ (pi bond,  $\pi$ ) สองพันธะในแนวระนาบของ  $p$ - ออร์บิทัลที่ขนานกันนั้นและจะตั้งฉากกับพันธะซิกมาที่เกิดจาก  $sp$ - ไฮบริไดซ์ที่เป็นแกน เกิดเป็นพันธะสาม (triple bond) ดังรูปที่ 3.2

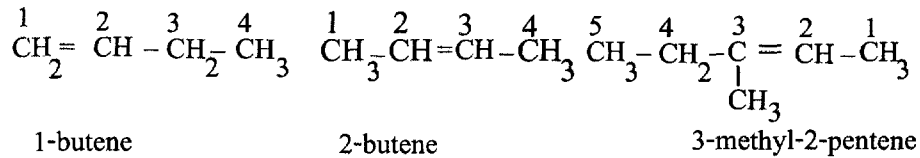
รูปที่ 3.2



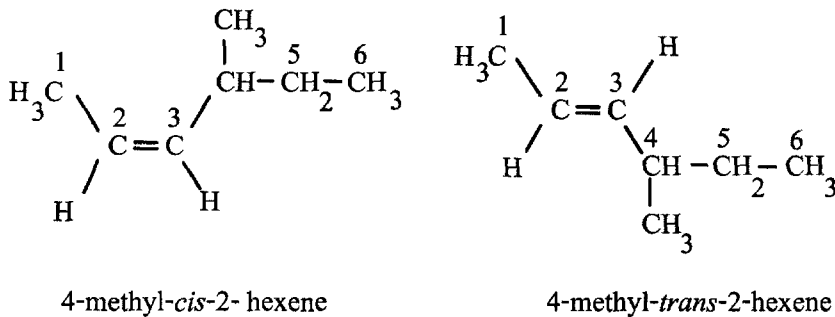
The carbon-carbon triple bond

### 3.1 การเรียกชื่อสารประกอบอัลคีน (Alkene Nomenclature)

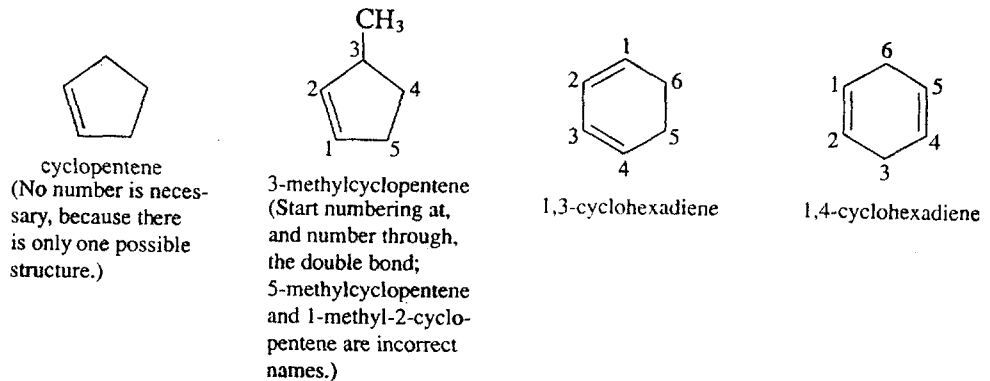
ในการเรียกชื่อสารพวกอัลคีนจำเป็นที่จะต้องระบุตำแหน่งของพันธะคู่ในโมเลกุลโดยเริ่มนับเติมตัวเลขในโซ่หลักจากปลายด้านที่ทำให้คาร์บอนที่มีตำแหน่งของพันธะคู่มีเลขน้อยที่สุด เสร็จแล้วลงท้ายชื่อสารประกอบอัลคีนด้วย **-ene** เช่น



นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องระบุบอกชนิดของไอโซเมอร์รูปทรงเรขาคณิต (geometrical isomers) ของอัลคีนชนิดนั้น ๆ ด้วยว่าเป็นอัลคีนชนิดไหน “cis” หรือ “trans” โดยถ้ามีหมู่ฟังก์ชันทั้ง 2 หมู่ เกาะอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่จะเรียก “cis” นำหน้าชื่อ และถ้าทั้ง 2 หมู่ เกาะอยู่ด้านตรงกันข้ามของพันธะคู่จะเรียกว่า “trans” นำหน้าชื่อ เช่น

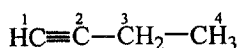


สำหรับสารประกอบพวกไซโคลอัลคีน (cycloalkenes) ให้ระบุตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมที่เป็นพันธะคู่เป็นตำแหน่ง 1, 2 และถ้ามีหมู่แทนที่เกาะอยู่ในวง ก็จะเลือกให้เป็นตำแหน่งที่มีตัวเลขต่ำที่สุด เช่น

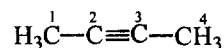


### 3.2 การเรียกชื่อสารประกอบอัลไคน์ (Alkyne Nomenclature)

การเรียกชื่อสารพวกอัลไคน์จำเป็นที่จะต้องระบุตำแหน่งของพันธะสามในโมเลกุลโดยเริ่มนับเติมตัวเลขในโซ่หลักจากปลายด้านที่ทำให้คาร์บอนที่มีตำแหน่งของพันธะสามมีเลขน้อยที่สุดเสร็จแล้วลงท้ายชื่อ สารประกอบอัลไคน์ด้วย -yne เช่น



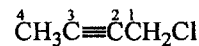
1-Butyne



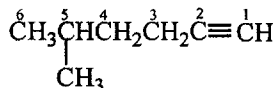
2-Butyne



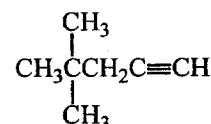
3-Chloropropyne



1-Chloro-2-butyne



5-Methyl-1-hexyne



4,4-Dimethyl-1-pentyne

### 3.3 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีนและอัลไคน์ (Physical Properties of Alkenes and Alkynes)

คุณสมบัติทางกายภาพของอัลคีนและอัลไคน์มีแนวโน้มเหมือนกับของอัลเคน เช่น อัลคีนและอัลไคน์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ จะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 ความหนาแน่นของอัลคีนและอัลไคน์จะต่ำกว่าน้ำ อัลคีนและอัลไคน์จัดอยู่ในประเภทไม่มีขั้ว (มีความโพลาร์น้อย) ละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว หรือที่มีความโพลาร์น้อย เช่น พวกอีเทอร์ เบนซีน และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นต้น อัลคีนและอัลไคน์ละลายในน้ำได้บ้างเล็กน้อยเนื่องจากโพลีอิเล็กตรอนของอัลคีนและอัลไคน์ สามารถดึงดูดกับไฮโดรเจนของน้ำได้บ้าง

ตาราง 5.1 Physical constants of alkenes

NAME	FORMULA	mp (°C)	Bp (°C)	DENSITY $d_4^{20}$ (g mL <sup>-1</sup> )
Ethene	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-169	-104	0.384 <sup>a</sup>
Propene	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-185	-47	0.514
1-Butene	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-185	-6.3	0.595
(Z)-2-Butene	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> (cis)	-139	3.7	0.621
(E)-2-Butene	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> (trans)	-106	0.9	0.604
1-Pentene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-165	30	0.641
2-Methyl-2-butene	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-138	31	0.650
1-Hexene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-140	63	0.673
1-Heptene	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-119	94	0.697

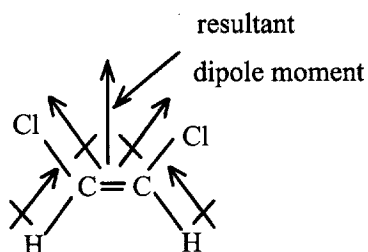
<sup>a</sup>Density at -10 °C

ตาราง 5.2 Physical constants of alkynes

NAME	FORMULA	mp (°C)	bp (°C)	DENSITY $d_4^{20}$ (g mL <sup>-1</sup> )
Ethyne	HC≡CH	- 80.8	- 84.0 <sup>760</sup> <sub>(sub)</sub>	
Propyne	CH <sub>3</sub> C≡CH	- 101.51	- 23.2	
1-Butyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH	- 125.7	8.1	
2-Butyne	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	- 32.3	27	0.691
1-Pentyne	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	- 90	39.3	0.695
2-Pentyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	- 101	55.5	0.714
1-Hexyne	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	- 132	71	0.715
2-Hexyne	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	- 88	84	0.730
3-Hexyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	- 101	81.8	0.724

### 3.4 ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตของอัลคีน (Geometric Isomers of Alkenes)

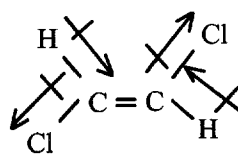
อัลคีนสามารถเกิด ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิตได้เนื่องจากอะตอมของคาร์บอนไม่สามารถหมุนได้รอบพันธะคู่ เช่นเดียวกับรอบพันธะเดี่ยวที่อุณหภูมิธรรมดา ดังนั้น dichloroethylene จึงมีได้ 2 ไอโซเมอร์ คือ



*cis*-dichloroethylene

$$\mu = 1.89 \text{ D}$$

$$\text{b.p. } 60.3^\circ\text{C}$$



*trans*-dichloroethylene

$$\mu = 0$$

$$\text{b.p. } 47.5^\circ\text{C}$$

เมื่ออะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เหมือนกันอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่เรียกว่า “ซิส” (cis) และเมื่ออะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เหมือนกันอยู่คนละด้านกันของพันธะคู่เรียกว่า “แทรนส์”



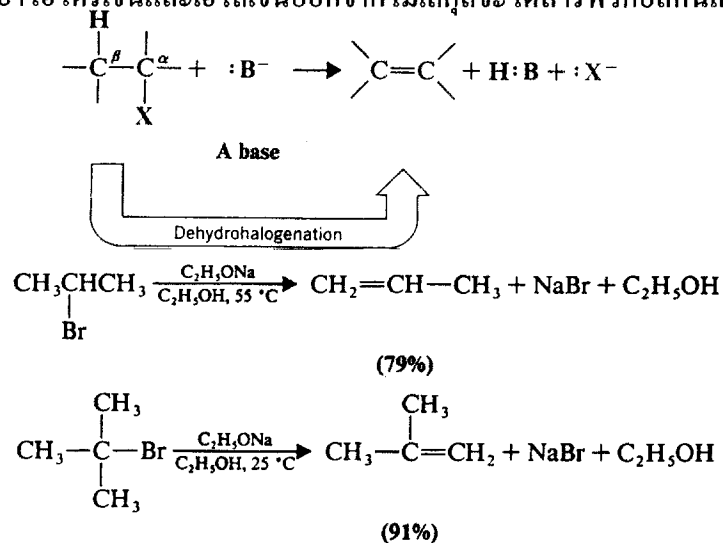
(trans) ทั้งนี้อะตอมหรือหมู่ของอะตอมดังกล่าวจะต้องเกาะกับอะตอมของคาร์บอนคนละตัวตรง  
พันธะนั้น

### 3.5 การสังเคราะห์อัลคีน (Synthesis of Alkenes)

วิธีการสังเคราะห์อัลคีนที่สำคัญ ๆ นั้น ได้จากปฏิกิริยาการขจัด (elimination reaction) ซึ่งใน  
บทนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาการขจัดอย่างย่อ ๆ 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ ของอัลคิลเฮ  
ไลด์ (dehydrohalogenation of alkyl halides) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ (dehydration  
of alcohols) สำหรับรายละเอียดกลไกของปฏิกิริยาจะกล่าวถึงในบทต่อไป

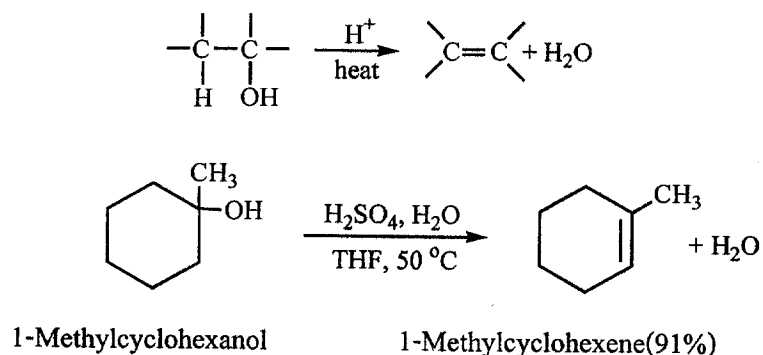
#### 3.5.1 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคิลเฮไลด์ (Dehydrohalogenation of alkyl halides)

เมื่อให้สารประกอบพวกอัลคิลเฮไลด์ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ในสารละลายแอลกอฮอล์ จะ  
เกิดปฏิกิริยาขจัดเอาไฮโดรเจนและเฮไลด์ออกจากโมเลกุลจะได้สารพวกอัลคีนเกิดขึ้น ดังสมการ

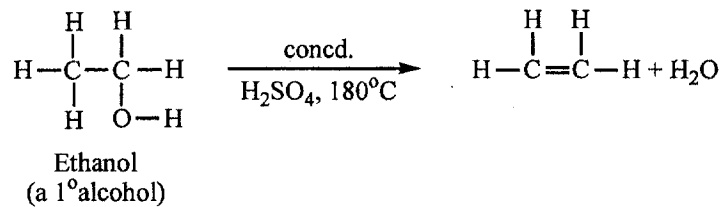


#### 3.5.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ (Dehydration of Alcohols)

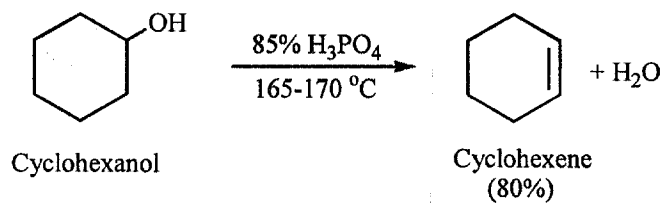
เมื่อให้ความร้อนแก่แอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิสูงโดยมีกรดแก่เช่น กรดซัลฟูริกเข้มข้นอยู่ด้วย  
เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดโมเลกุลของน้ำ (H<sub>2</sub>O) ออกไปเรียกว่า ดีไฮเดรชัน ได้สาร  
ประกอบพวกอัลคีนเกิดขึ้นดังสมการ



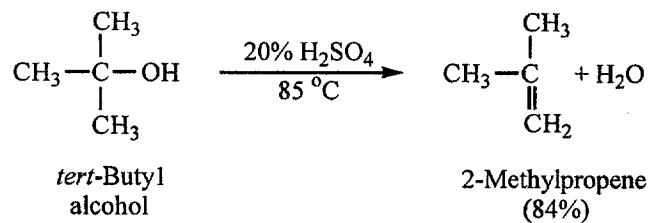
แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (1° alcohol) จะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันยากที่สุด ต้องใช้อุณหภูมิสูงและกรดเข้มข้นดังสมการ



แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (2° alcohol) เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่ายกว่าใช้อุณหภูมิต่ำลงมา และความเข้มข้นของกรดก็น้อยลงด้วย ดังสมการ



แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (3° alcohol) เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่ายที่สุด ใช้อุณหภูมิต่ำประมาณ 85°C และความเข้มข้นของกรดก็ต่ำประมาณ 20% ดังสมการ

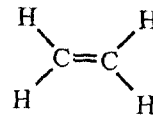


### 3.6 ความเป็นกรดของอัลไคน์ (The Acidity of Alkynes)

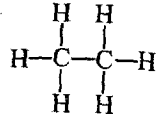
คาร์บอนอะตอมของสารประกอบพวกอัลไคน์ก่อพันธะสามเป็นแบบ  $sp$  ไฮบริไดเซชัน จะมีแรงดึงหรือยึดอิเล็กตรอนมากกว่าคาร์บอนชนิดอื่น ๆ เนื่องจาก  $sp$  ไฮบริดออร์บิทัลมีเปอร์เซ็นต์ของ  $s$  ออร์บิทัลถึง 50% ทำให้อิเล็กตรอนในออร์บิทัลนี้อยู่ใกล้นิวเคลียสของอะตอมของคาร์บอนมากกว่าออร์บิทัลของ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ไฮบริด ออร์บิทัล ดังนั้นสารพวกอัลไคน์จึงเป็นพวกที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงพอที่จะทำให้ไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับ  $C \equiv C$  มีความโน้มเอียงที่เป็นกรดมากกว่าไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่กับ  $C \equiv C$  หรือกับ  $C - C$  เช่น อะเซทิลีน มีค่า  $pK_a$  ประมาณ 25 ในขณะที่เอทิลีนและอีเทนมีค่า  $pK_a$  44 และ 50 ตามลำดับ



$$pK_a = 25$$

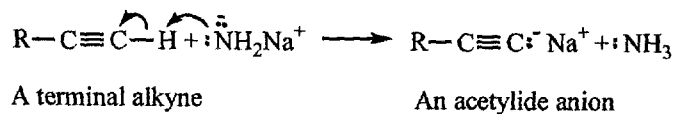


$$pK_a = 44$$

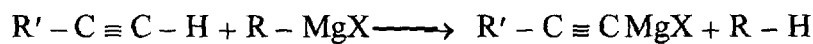


$$pK_a = 50$$

ดังนั้นสารพวกอัลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ตรงส่วนปลายของโมเลกุลที่เรียกว่าเทอร์มินัลอัลไคน์ (terminal alkynes,  $R-C \equiv C-H$ ) จะมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสแก่เช่น โซเดียมเอไมด์ (sodium amide,  $NaNH_2$ ) ไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่ที่พันธะสามจะถูกดึงออกไปและเกิดอะเซทิลไนด์แอนไอออน (acetylide anion) ขึ้น ดังสมการ



นอกจากนั้นสารพวกเทอร์มินัลอัลไคน์ ยังสามารถทำปฏิกิริยากับกรีนยาร์ดรีเอเจนต์ (Grignard reagent,  $R-MgX$ ) ได้ ดังสมการ



### 3.7 การสังเคราะห์อัลไคน์ (Synthesis of Alkynes)

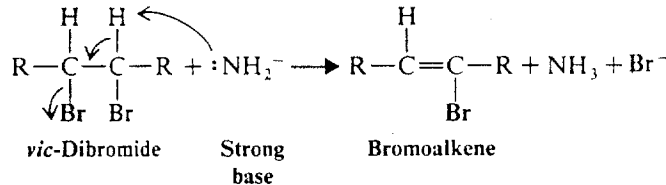
วิธีการสังเคราะห์อัลไคน์ที่สำคัญ ๆ จะกล่าวถึงย่อ ๆ เพียง 2 วิธี คือ

### 3.7.1 ปฏิกริยาการขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ของอัลคิลเฮไลด์ (Dehydrohalogenation of alkyl halide)

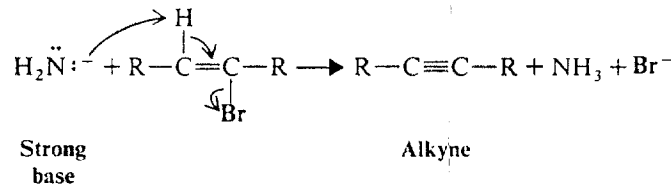
เมื่อให้สารประกอบพวก vicinal dihalide ( $R-CH(X)-CH(X)-R'$ ) ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ที่มี

ปริมาณมากเกินไป เช่น  $NaNH_2$  ในแอมโมเนียเหลวจะได้สารประกอบพวกอัลไคน์เกิดขึ้น ปฏิกิริยาเกิด 2 ขั้นตอน ดังสมการ

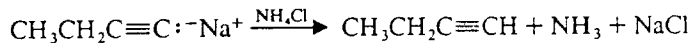
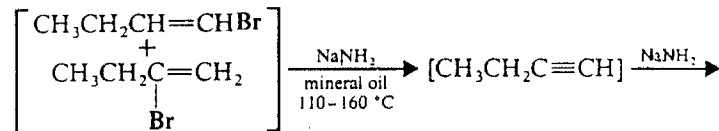
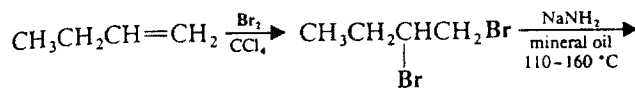
ขั้นตอนที่ 1 จะได้สารประกอบพวกเฮโลอัลคีน



ขั้นตอนที่ 2 จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดอีกครั้งได้สารประกอบอัลไคน์

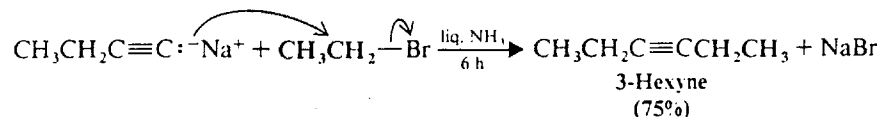
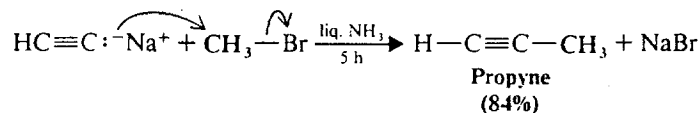
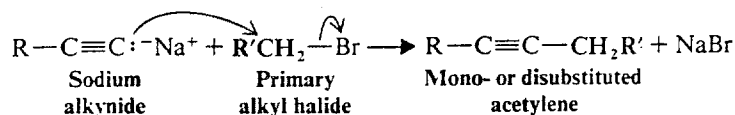
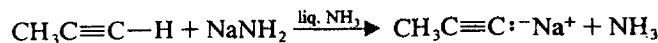
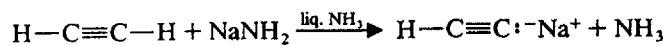


ตัวอย่างเช่น



### 3.7.2 ปฏิกริยาการแทนที่ (Substitution Reaction)

พวกเทอร์มินัลอัลไคน์เมื่อทำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น  $NaNH_2$  ในแอมโมเนียเหลวจะให้อัลคไคน์แอนไอออน (alkynide anion) ซึ่งมีสมบัติเป็นควินิวคลีโอไฟล์ สามารถทำปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) กับสารประกอบพวก  $1^\circ$  อัลคิลเฮไลด์ได้ จะได้สารพวกอัลไคน์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังสมการ

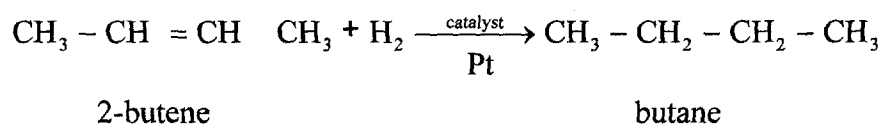


### 3.8 ปฏิกิริยาของอัลคีน (Reactions of Alkenes)

อัลคีนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว (unsaturated hydrocarbons) มีพันธะคู่ ดังนั้น ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ของอัลคีนจึงเป็นปฏิกิริยาการเพิ่ม (addition reaction) โดยตัวเข้าทำปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ จะทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้าไปใน โมเลกุลของอัลคีนตรงพันธะคู่ของ C=C

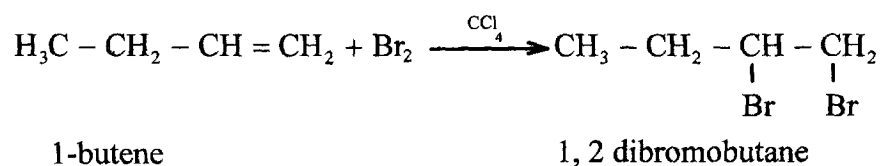
#### 3.8.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน (Hydrogenation)

ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้าไปในโมเลกุลของอัลคีนตรงพันธะคู่ ทำให้ได้อัลเคน เมื่อมี Pt, Pd หรือ Ni เป็นตัวคะตะลิสต์ เช่น



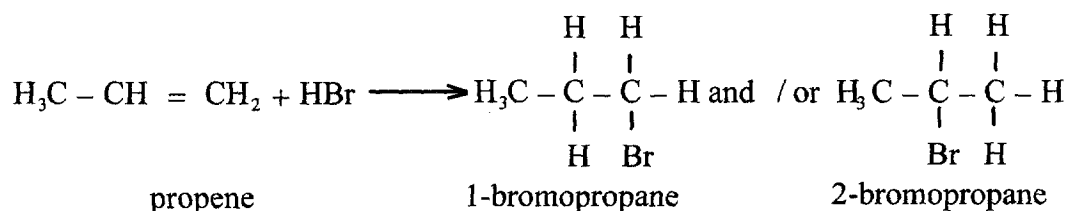
#### 3.8.2 ปฏิกิริยาการเพิ่มเฮโลเจน (Halogenation)

อัลคีนทำปฏิกิริยากับเฮโลเจนเกิดปฏิกิริยาที่มีชื่อเรียกแตกต่างกันออกไปตามชนิดของเฮโลเจนนั้น ๆ เช่น ถ้าเป็นการเพิ่มคลอรีนก็เรียกว่า คลอรีเนชัน (Chlorination) ถ้าเป็นการเพิ่มโบรมีนก็เรียกว่า โบรมิเนชัน (Bromination) ตัวอย่างเช่น เมื่อหยดสารละลายของโบรมีน (Br<sub>2</sub>) ใน CCl<sub>4</sub> ลงไปในอัลคีนที่อุณหภูมิห้องสีน้ำตาลแดงของสารละลาย Br<sub>2</sub> จะจางลงหรือไม่มีสีเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มดังตัวอย่าง

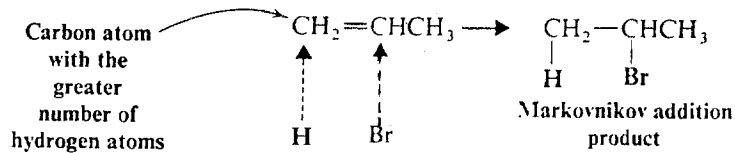


#### 3.8.3 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ (Hydrohalogenation)

อัลคีนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) ได้อัลคิลเฮไลด์ ในกรณีที่จะอะตอมคาร์บอนที่พันธะคู่มิใช่อะตอมไฮโดรเจนไม่เท่ากันเป็นอัลคีนที่ไม่สมมาตร (unsymmetrical alkene) เช่น propene มีการเลือกที่จะทำให้เกิดอัลคิลเฮไลด์ได้ 2 ตัว ดังตัวอย่าง

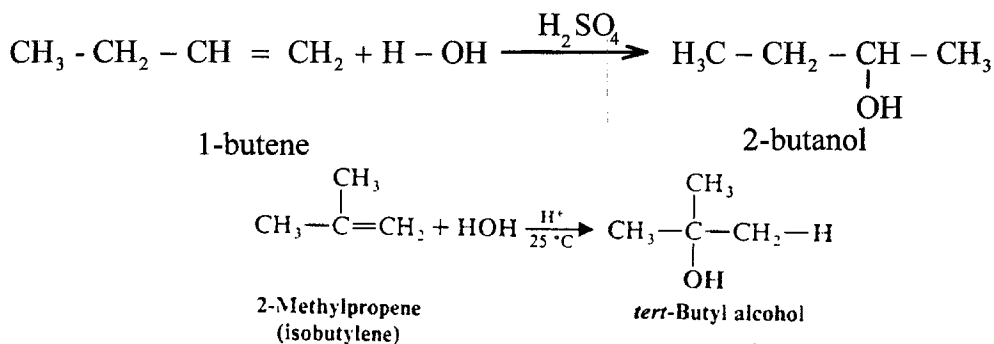


จากผลการทดลองพบว่าได้ผลผลิตคือ 2-bromopropane ตัวเดียวเท่านั้นที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ (Markovnikov's rule) คือ ในการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ให้แก่อัลคีนที่ไม่สมมาตร อะตอมไฮโดรเจน (ไอออน) จะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนมากกว่า ส่วนอะตอมเฮไลด์ (ไอออนลบ) จะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนน้อยกว่า ดังสมการ



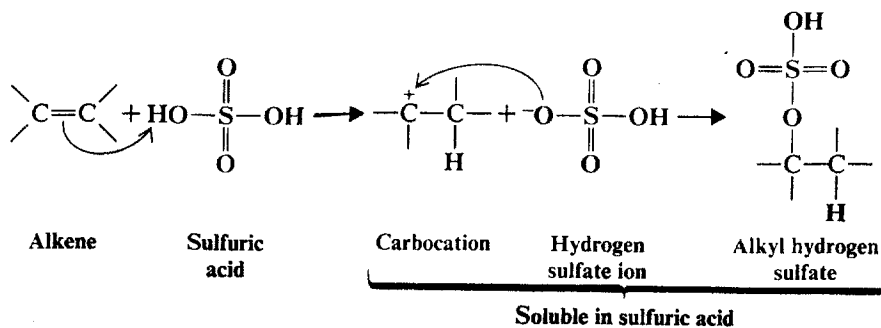
### 3.8.4 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำ (Hydration)

อัลคีนทำปฏิกิริยากับน้ำโดยมีกรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าเป็นอัลคีนที่ไม่สมมาตรจะเพิ่มน้ำที่พันธะคู่ของ C=C ตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟได้สารประกอบพวกแอลกอฮอล์ดังสมการ



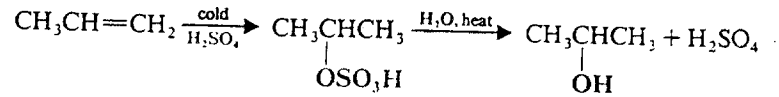
### 3.8.5 ปฏิกิริยาการเพิ่มกรดซัลฟูริก (Addition of sulfuric acid)

อัลคีนทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ที่เข้มข้น จะเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มกรดซัลฟูริกเข้าไปในพันธะคู่ ถ้าเป็นอัลคีนที่ไม่สมมาตรปฏิกิริยาจะเกิดตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟเช่นเดียวกับการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ และการเพิ่มน้ำที่พันธะคู่ของ C=C ต่างกันตรงที่นิวคลีโอไฟล์ที่เข้าเกาะคือ ไฮโดรเจนซัลเฟตไอออน (hydrogen sulfate ion, OSO<sub>3</sub>H) ผลคือจะได้สารประกอบพวกอัลคิลไฮโดรเจนซัลเฟต (alkyl hydrogen sulfate, R-O-SO<sub>3</sub>H) ดังสมการ



อัลคิลไฮโดรเจนซัลเฟตที่ได้เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำที่อุณหภูมิสูงจะได้สารประกอบพวก

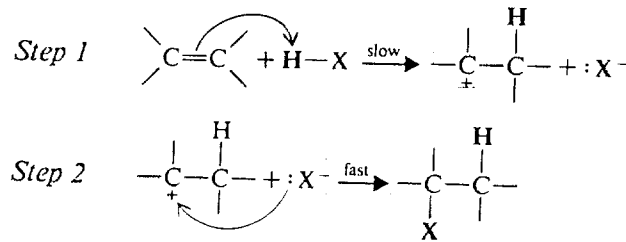
แอลกอฮอล์ ดังสมการ



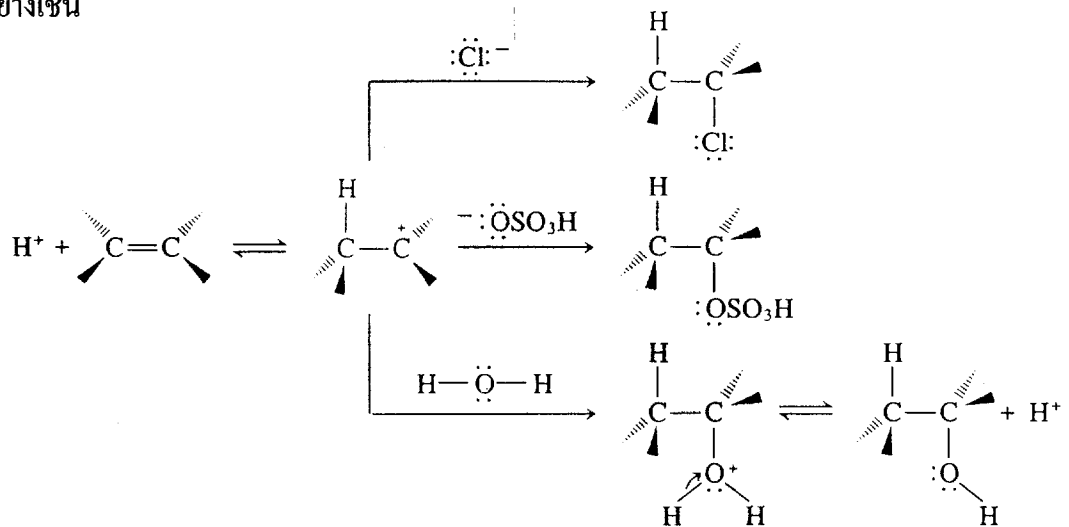
### 3.8.6 กลไกปฏิกิริยาการเพิ่มของอัลคีนและการอธิบายกฎของมาร์คอฟนิกอฟ

(Mechanism of addition reaction to alkenes and Markovnikov's rule explained)

ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ การเพิ่มน้ำ และการเพิ่มกรดซัลฟูริกของอัลคีนที่ได้กล่าวไปแล้ว กลไกของปฏิกิริยามี 2 ขั้นตอนดังนี้

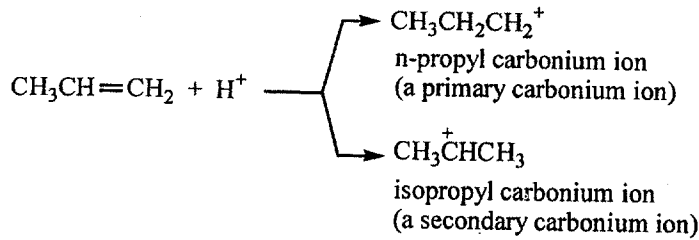


ตัวอย่างเช่น



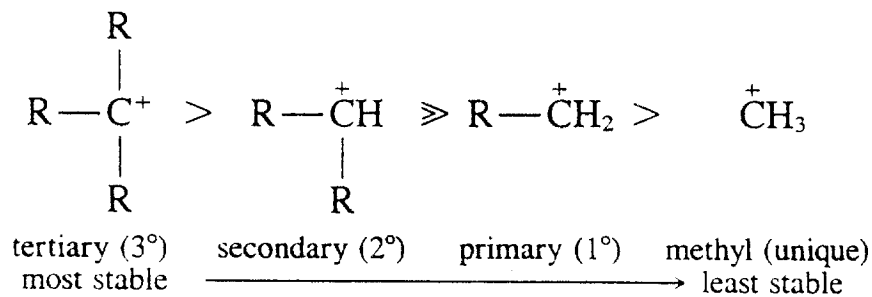
ในขั้นตอนที่ 1 (step 1) โปรตอนของไฮโดรเจนเฮไลด์หรือของน้ำหรือของกรดซัลฟูริกทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์ เข้ารับอิเล็กตรอนคู่จากอัลคีนทำให้เกิดคาร์โบแคทไอออน (carbocation) ขึ้น จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 นิวคลีโอไฟล์ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  หรือ  $-\text{OSO}_3\text{H}$  หรือ  $\text{H}_2\text{O}$ ) ก็จะเข้าก่อกวนระกับคาร์โบแคทไอออนต่อไป

ถ้าเป็นอัลคีนที่ไม่สมมาตรปฏิกิริยาจะเกิดตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟซึ่งสามารถจะอธิบายได้ดังนี้ จากตัวอย่างปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ของโพรเพน (propene,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) กลไกของปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 เป็นการเพิ่มไฮโดรเจนที่พันธะคู่ของ  $\text{C}=\text{C}$  ซึ่งเกิดได้ 2 ทิศทางคือเกิดไอโซโพรไพลแคทไอออนหรือ โพรไพลแคทไอออนดังสมการ



จะเห็นว่าโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ได้ถูกนำมาเลือกพิจารณาแล้วในขั้นตอนที่ 1 คือ ถ้าไอโซโพรไพล แคตไอออนก่อพันธะกับคลอไรด์ไอออนจะได้ 2-คลอโรโพรเพน (2-chloropropane) เท่านั้น และถ้าโพรไพลแคตไอออนก่อพันธะกับคลอไรด์ไอออนก็จะได้ 1-คลอโรโพรเพนเท่านั้น แต่จากผลการทดลองพบว่าได้ผลิตภัณฑ์คือ 2-คลอโรโพรเพนตัวเดียวเท่านั้น ดังนั้นเราจึงจำเป็นต้องสรุปว่าไฮโดรเจนเพิ่มเข้าที่ C-1 เกิดเป็นไอโซโพรไพล แคตไอออนเท่านั้น ทำไมหรือ?

คาร์โบแคตไอออนแบ่งออกได้เป็นสามพวกคือ ปฐมภูมิ, 1° ทุติยภูมิ, 2° และตติยภูมิ, 3° เสถียรภาพของคาร์โบแคตไอออนเป็นไปตามลำดับดังนี้



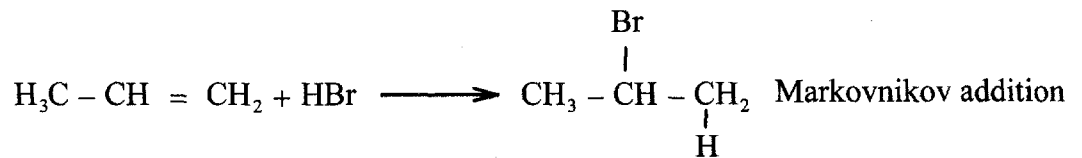
นั่นคือเสถียรภาพของคาร์โบแคตไอออนจะยิ่งเสถียรมากขึ้นเมื่อประจุบวกของมันสามารถเคลื่อนย้ายหรือกระจายประจุบวกไปยังอะตอมของคาร์บอนตัวอื่น ๆ ได้ ไม่อยู่กับที่ที่อะตอมของคาร์บอนเพียงตัวเดียวเช่น เมทิลแคตไอออน หมู่อัลคิล (R) จะเป็นพวกที่ให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่าไฮโดรเจน ดังนั้นยังมีหมู่อัลคิลเกาะอยู่กับคาร์โบแคตไอออนมากเท่าใด ก็จะมีอิเล็กตรอนส่งมาช่วยลดความเป็นประจุบวกของคาร์โบแคตไอออนมากยิ่งขึ้น

ดังนั้นกฎของมาร์คอฟนิกอฟสมัยใหม่ตามกลไกของปฏิกิริยาก็คือ ในการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์ให้แก่อัลคีนที่ไม่สมมาตร อะตอมไฮโดรเจน (ไอออนบวก) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวอิเล็กโทรไฟล์ จะเข้าที่พันธะคู่ของ C=C ในทิศทางที่ทำให้เกิดคาร์โบแคตไอออนที่เสถียรที่สุด

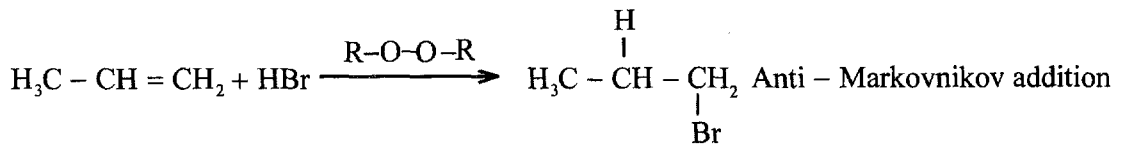


3.8.7 ปฏิกริยาเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์ แบบฟรีแรคดิคัล ในทิศทางตรงข้ามกับ  
กฎของมาร์คอฟ นิคอฟ  
(Radical addition to alkenes : The anti-Markovnikov addition  
of hydrogen bromide)

ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์เข้ากับพันธะคู่ของอัลคีนชนิดที่ไม่สมมาตรโดยทั่วไปจะ  
เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ คือไฮโดรเจนอะตอม (ไฮออนมาก) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไฟล์ จะก่อ  
พันธะกับคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอยู่มากที่สุดดังสมการ

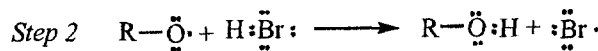
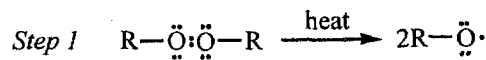


แต่ถ้ามีสารพวกเปอร์ออกไซด์ (peroxide,  $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ ) หรือไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydro-  
peroxide,  $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ ) เจือปนอยู่ด้วยจะทำปฏิกริยากับไฮโดรเจนโบรไมด์เกิดเป็นฟรีแรคดิคัล  
(free radical) ดังนั้นผลของการเพิ่มไฮโดรเจนโบรไมด์เข้ากับพันธะคู่ของอัลคีนจะเกิดในทิศทางตรง  
ข้ามกับกฎของมาร์คอฟนิคอฟ (Anti-Markovnikov addition) ดังสมการ

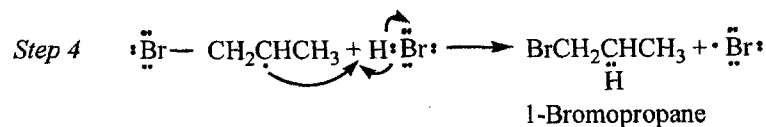
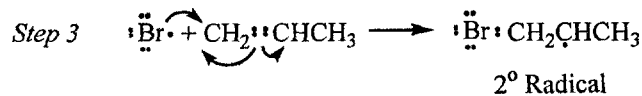


กลไกของปฏิกริยาเป็นแบบฟรีแรคดิคัลดังนี้

**Chain Initiation**



**Chain Propagation**



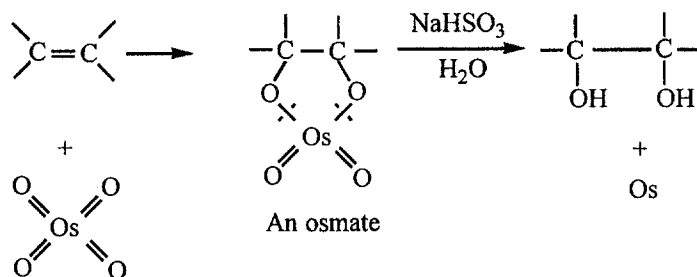
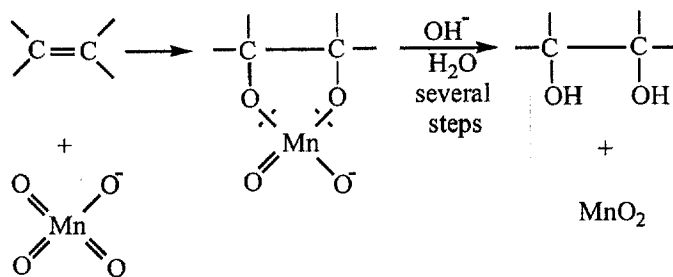
โบรมีนแรคดิคัล ( $\text{Br}\cdot$ ) ที่เกิดขึ้นจะก่อพันธะกับคาร์บอนของอัลคีนในตำแหน่งที่ทำให้เกิดอัล  
คิลแรคดิคัลที่เสถียรที่สุด (เสถียรภาพของฟรีแรคดิคัลคล้ายกับของคาร์โบแคตไอออนคือ  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ )

ด้วยเหตุนี้ปฏิกิริยาการเพิ่ม HBr เข้าในอัลคีนจึงเป็นแบบ anti-Markovnikov addition สำหรับ HCl ไม่เกิดปฏิกิริยาแบบฟรีแรคคัล เพราะ HCl แยกตัวไปเป็นแรคคัลยากเกิดช้ามาก

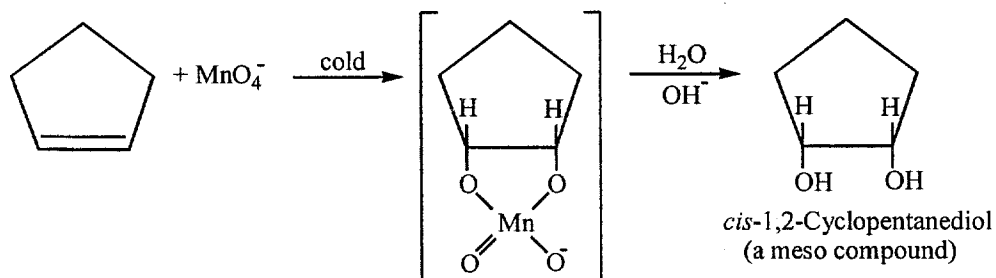
### 3.8.8 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน (Oxidations of Alkenes)

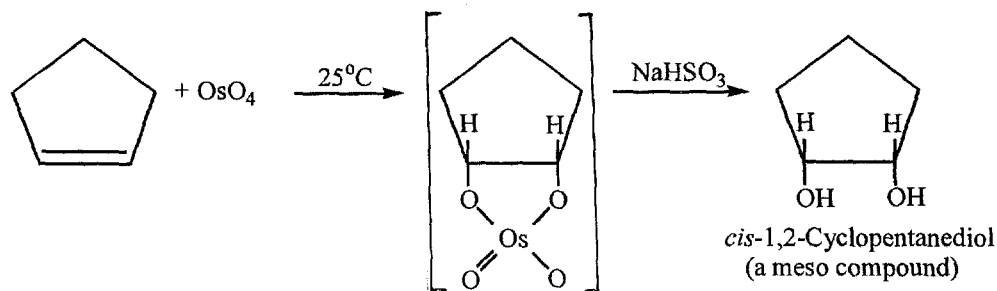
อัลคีนเมื่อถูกออกซิไดส์จะให้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดขึ้นกับตัวออกซิไดส์ที่ใช้และสภาวะ (condition) ของปฏิกิริยา

ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำและใช้สารละลายเจือจางของด่างทับทิม (potassium permanganate,  $\text{KMnO}_4$ ) ในด่าง หรือออสเมียมเตตรอกไซด์ (osmium tetroxide,  $\text{OsO}_4$ ) แล้วรีดิวส์ด้วยโซเดียมซัลไฟต์ (sodium sulfite  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) หรือโซเดียมไบซัลไฟต์ (sodium bisulfite,  $\text{NaHSO}_3$ ) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ซิส -1, 2 - ไดออล (cis-1, 2-diol) ดังสมการ

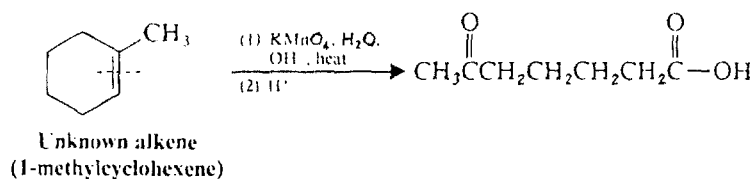
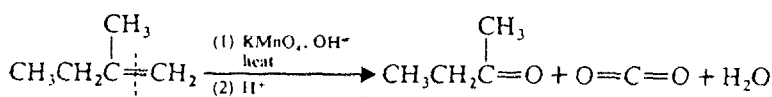


ตัวอย่างเช่น





ถ้าให้อัลคีนทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างพบที่เข้มข้นมาก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ในขั้นแรกจะได้ไดออกไซด์เกิดขึ้น เสร็จแล้วไดออกไซด์จะถูกออกซิไดส์ต่อไปกลายเป็นคีโตนทั้งคู่ ถ้าคาร์บอนของอัลคีนมีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ทั้งคู่ หรือกลายเป็นคีโตนและกรดคาร์บอกซิลิก ถ้าคาร์บอนของอัลคีนมีไฮโดรเจนเกาะอยู่หนึ่งตัว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่กับพันธะคู่ของอัลคีนเช่น

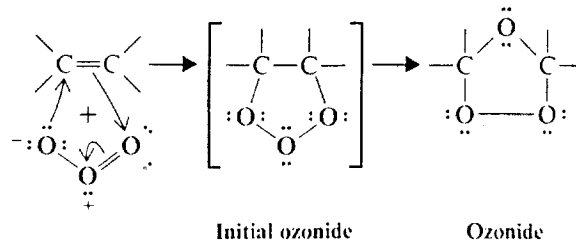


ปฏิกิริยาการออกซิไดส์อัลคีนด้วยสารละลาย KMnO<sub>4</sub> ที่ร้อนนี้จะเห็นว่าโมเลกุลของอัลคีนจะถูกออกซิไดส์โดยโมเลกุลของอัลคีนจะแตกออกตรงพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนทั้งสองอะตอม ดังนั้นถ้าเราทราบโครงสร้างของกรดคาร์บอกซิลิกที่ได้ก็จะทำให้ทราบด้วยว่าอัลคีนที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีโครงสร้างอย่างไร

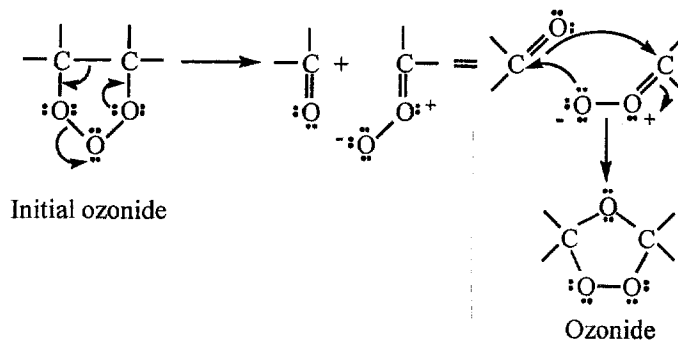
สารละลาย KMnO<sub>4</sub> ไม่ค่อยจะนิยมใช้ในการสังเคราะห์นัก เพราะจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลายชนิดและมีเปอร์เซ็นต์ต่ำ ขั้นตอนในการทำสารให้บริสุทธิ์ก็ค่อนข้างยาก ดังนั้น การออกซิเดชันเพื่อจะแตกพันธะคู่จึงนิยมใช้วิธีการออกซิเดชันด้วยโอโซน (ozone, O<sub>3</sub>) เรียกปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (ozonolysis)

ปฏิกิริยาการออกซิไดส์อัลคีนด้วยโอโซนทำได้โดยผ่านก๊าซโอโซนลงไปในสารละลายของอัลคีนในตัวทำละลายเมทิลีนคลอไรด์ (Methylene chloride, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ที่อุณหภูมิ -78°C ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว การสังเกตว่าปฏิกิริยาสิ้นสุดลงหรือยัง โดยดูสีของโอโซนที่เหลืออยู่ในสารละลายซึ่งมีสีฟ้าหรือน้ำเงินอ่อน ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันสิ้นสุดลงแล้ว ให้สีของโอโซนที่เหลือมากเกินพอเกิดขึ้น ปฏิกิริยาของโอโซนกับอัลคีนในขั้นแรกเกิดอินเทอร์มีเดียท (intermediate) ที่เรียกว่า initial

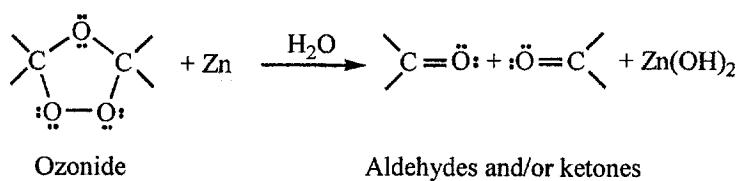
**ozonides** ซึ่งไม่เสถียรจะเกิดการจัดอะตอมภายในโมเลกุลใหม่ กลายเป็นสารประกอบโอโซนไนด์ (ozonide) ดังสมการ



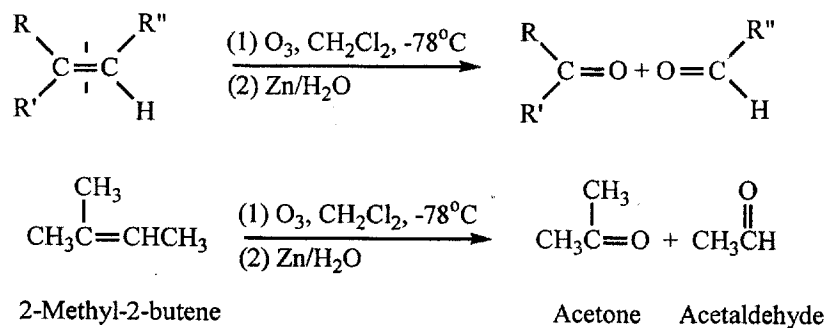
กลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

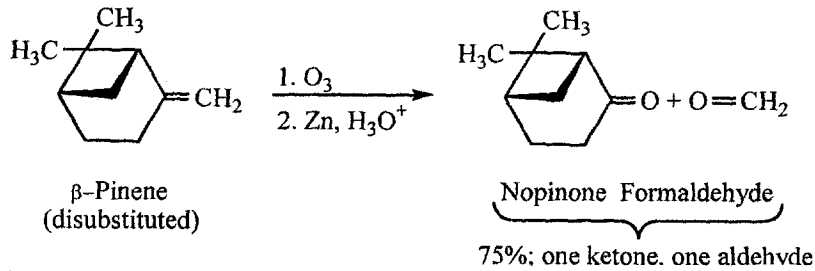
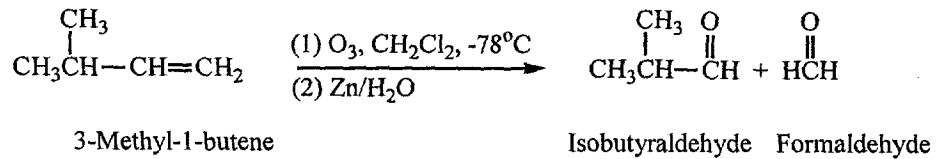


สารประกอบ โอโซนไนด์ที่เกิดขึ้นนี้ก็ไม่เสถียรเช่นกันที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจะสลายตัวได้ง่าย และอาจเกิดการระเบิดอย่างรุนแรงขึ้นได้ ดังนั้นจึงไม่นิยมแยกออกมาจากปฏิกิริยา (หรือสังเคราะห์ขึ้นมา) แต่จะให้ทำปฏิกิริยาต่อไปเลยด้วยการรีดิวซ์ด้วยผงสังกะสี (Zinc) ในน้ำ หรือกรดอะซิติก โอโซนไนด์จะถูกรีดิวซ์กลายเป็นสารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compounds) อาจเป็นสารพวกอัลดีไฮด์หรือคีโตน ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น





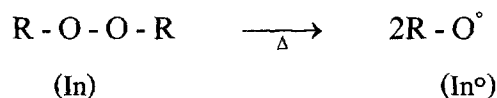
### 3.9 โพลีเมอร์ (Polymers)

โพลีเมอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า **โพลีเมอไรเซชัน** (Polymerization) ของโมเลกุลเล็ก ๆ ที่เรียกว่า **โมโนเมอร์** (monomers) จำนวนมากมายต่อพันธะเชื่อมโยงเข้าด้วยกัน โครงสร้างโมเลกุลของโพลีเมอร์ อาจเป็นโซ่ตรง โซ่ที่มีกิ่งสาขาหรือร่างแหสามมิติก็ได้มีน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ใช้ประโยชน์ได้โดยทั่วไปตั้งแต่ 10,000 ขึ้นไป

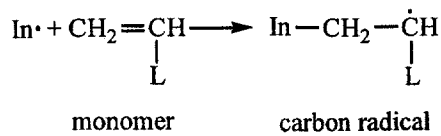
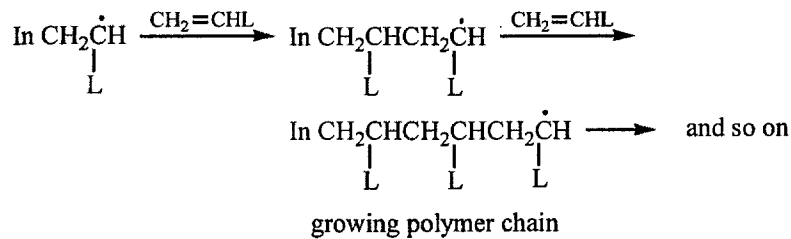
โพลีเมอร์แบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือ **โพลีเมอร์ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ** (Natural polymers) และ **โพลีเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์** (Synthetic polymers) โพลีเมอร์ธรรมชาติได้แก่ แป้ง เซลลูโลส โปรตีน กรดนิวคลีอิก และยาง เป็นต้น ส่วนโพลีเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ส่วนใหญ่เป็นสารพวกเคมีอินทรีย์ ได้แก่ ไนลอน (nylon) เดครอน (Dacron) โพลีเอทิลีน (Polyethylene) โพลีโพรพิลีน (polypropylene) และ โพลีไวนิลคลอไรด์ [polyvinylchloride (PVC)] เป็นต้น

โพลีเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สามารถแบ่งออกได้เป็นพวกใหญ่ ๆ ได้สองพวกตามปฏิกิริยาการเกิดดังนี้

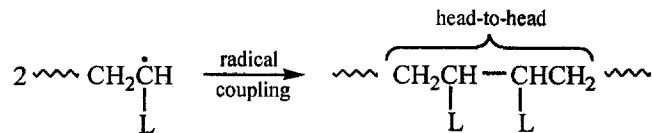
(1) **โพลีเมอร์ชนิดเพิ่ม** (Addition Polymers) เกิดจากปฏิกิริยาถูกโซ่ของโมโนเมอร์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ เช่น เอทิลีน  $\text{H}_2\text{C} \equiv \text{CH}_2$  มาต่อกันเข้าเป็นโพลีเมอร์ คือ โพลีเอทิลีน การเกิดโพลีเมอร์ชนิดเพิ่มเป็นปฏิกิริยาถูกโซ่ที่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวริเริ่ม (initiator) ซึ่งเป็นฟริเรดิคัลที่จะมาช่วยตั้งต้นให้เกิดปฏิกิริยาถูกโซ่ โดยตั้งต้นจากตัวริเริ่ม (In) ที่สามารถแตกตัวเป็นฟริเรดิคัลได้ซึ่งโดยทั่วไปมักจะใช้สารพวกเปอร์ออกไซด์ (Peroxide, R-O-O-R) เช่น เมื่อให้ความร้อนแก่สารพวกเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ  $80^\circ$  (หรือมากกว่า) จะเกิดการสลายตัว (decompose) ให้ฟริเรดิคัล ดังสมการ



ถ้าให้  $\text{In}^\bullet$  เป็นสัญลักษณ์แทนตัวฟริเรดิคัลริเริ่ม (radical initiator) และ L เป็นอะตอมหรือหมู่ใด ๆ ที่เกาะอยู่กับโมโนเมอร์ที่มีพันธะคู่ ฟริเรดิคัลที่เกิดขึ้น คือ  $\text{In}^\bullet$  จะทำปฏิกิริยาเพิ่มเข้าที่อะตอมของคาร์บอนที่มีพันธะคู่  $\text{C}=\text{C}$  ของโมโนเมอร์เกิดฟริเรดิคัลที่อะตอมของคาร์บอน คาร์บอนเรดิคัลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ตัวต่อไปอีก หลายขั้นตอนต่อกันไปเรื่อย ๆ จนได้โมเลกุลใหญ่ที่เป็นโซ่ยาวของโพลีเมอร์ ดังสมการ

**Initiation step****Propagation steps**

ปฏิกิริยาอาจสิ้นสุดด้วยการที่โซ่ยาวที่เกิดขึ้น 2 โซ่ เข้ารวมตัวกันหรือรวมตัวกับสารอื่นที่เติม เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ดังสมการ

**Termination steps**

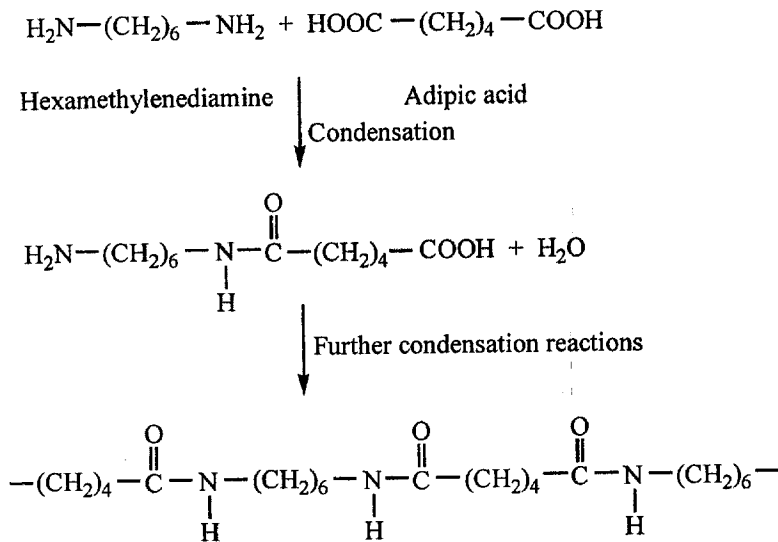
โพลีเมอร์ชนิดเพิ่มที่สำคัญ และสมบัติต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 นอกจากนี้โมโนเมอร์ที่ต่างกันสองชนิดอาจเกิดการโพลีเมอร์ไรซ์ได้ เกิดผลผลิตที่เรียกว่าโคโพลีเมอร์ (copolymers) เช่น styrene โพลีเมอร์ไรซ์กับ 1,3 butadiene ได้โคโพลีเมอร์ที่เป็นยางสังเคราะห์ชนิดหนึ่ง

ตารางที่ 3.3 ตัวอย่างของโพลีเมอร์ชนิดเพิ่ม

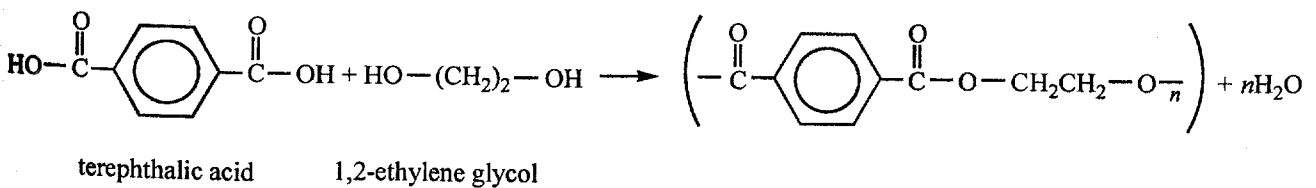
Monomer		Polymer	
Formula	Name	Name and formula	Uses
$H_2C=CH_2$	Ethylene	Polyethylene $-(CH_2-CH_2)_n$	Plastic piping, bottles, electrical insulation, toys
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ H \\   \\ CH_3 \end{array}$	Propylene	Polypropylene $-(CH-CH_2-CH-CH_2)_n$ $\begin{array}{cc}   &   \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$	Packaging film, carpets, crates for soft-drink bottles, lab wares, toys
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ H \\   \\ Cl \end{array}$	Vinyl chloride	Poly(vinyl chloride) (PVC) $-(CH_2-CH)_n$ $\begin{array}{c}   \\ Cl \end{array}$	Piping, siding, gutters, floor tile, clothing, toys
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ H \\   \\ CN \end{array}$	Acrylonitrile	Polyacrylonitrile (PAN) $-(CH_2-CH)_n$ $\begin{array}{c}   \\ CN \end{array}$	Carpets, knitwear
$F_2C=CF_2$	Tetrafluoroethylene	Polytetrafluoroethylene (Teflon) $-(CF_2-CF_2)_n$	Coating on cooking utensils, electrical insulation, bearing
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ COOCH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	Methyl methacrylate	Poly(methyl methacrylate) (Plexiglas) $-(CH_2-C)_n$ $\begin{array}{c}   \\ COOCH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	Optical equipment, home furnishing
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ H \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Styrene	Polystyrene $-(CH_2-CH)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Containers, thermal insulation (ice buckets, water coolers), toys
$H_2C=C \begin{array}{c}   \\ H \\   \\ H \end{array} - C = CH_2$	Butadiene	Polybutadiene $-(CH_2CH=CHCH_2)_n$	Tire tread, coating resin
See above structures	Butadiene and styrene	Styrene-butadiene rubber (SBR) $-(CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2)_n$ $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Synthetic rubber

## (2) โพลีเมอร์ชนิดควบแน่น (Condensation Polymers)

เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง โมโนเมอร์สองชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลมากกว่าหนึ่งหมู่มาต่อกัน เมื่อรวมกันหรือควบแน่นกันเข้ามามีการกำจัดโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น น้ำ หรือ แอมโมเนีย ออกไป ดังตัวอย่าง กรดอะดิปิก (adipic acid) ทำปฏิกิริยาควบแน่นกับ 1,6-ไดอะมีโนเฮกเซน หรือ เฮกซะเมทิลินไดอะมีน (1,6-diaminohexane or hexamethylenediamine) ได้ผลผลิตที่เรียกว่า ไนลอน 66 (nylon 66)



เดครอน (Dacron) หรือ โพลีเอสเตอร์ (polyester) ที่ใช้เป็นเส้นใยสังเคราะห์ (fibers) แผ่นฟิล์มและขวดพลาสติก เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นของ 1,2-เอทิลีนไกลคอล (1,2-ethylene glycol) กับกรดเทเรฟทริก (terephthalic acid) ดังสมการ

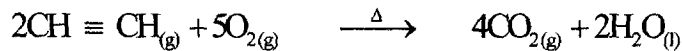
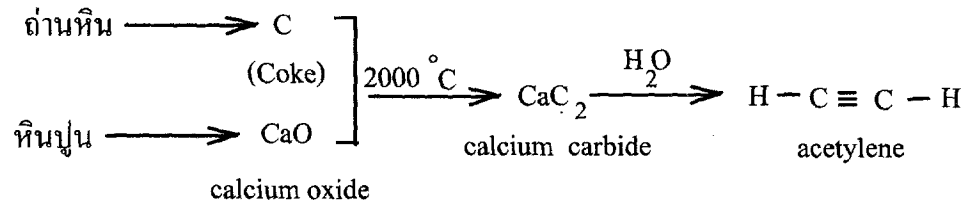


### 3.10 ปฏิกิริยาของอัลไคน์ (Reactions of Alkynes)

สารประกอบอัลไคน์ที่ธรรมดาที่สุดก็คือ อะเซทิลีน (acetylene,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) เป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่ทำให้ความร้อนสูงมาก เป็นแก๊สไม่มีสี (จุดเดือด b.p.  $-84^\circ\text{C}$ ) เมื่อจุดให้ติดไฟแล้วปล่อยออกซิเจนเข้าไปผสมด้วยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้  $\text{CO}_2$ , ไอน้ำ และเปลวไฟที่มีอุณหภูมิสูงใช้ในการเชื่อมและตัด



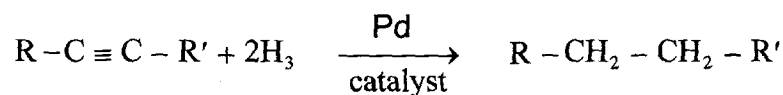
โลหะ แก๊สนี้สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของแคลเซียมคาร์ไบด์ ( $\text{CaC}_2$ ) กับน้ำซึ่ง  $\text{CaC}_2$  เกิดจากปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) และถ่านโค้ก (Coke) สารสองตัวหลังนี้ได้จากหินปูนและถ่านหินตามลำดับ ดังสมการ



อัลไคน์มีพันธะไพ ( $\pi$  - bond) สองพันธะจึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเพิ่ม (addition reactions) มากกว่าอัลคีน อัลไคน์ทำปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจน เฮโลเจน และ ไฮโดรเจนไฮไลด์ ได้เช่นเดียวกับอัลคีน

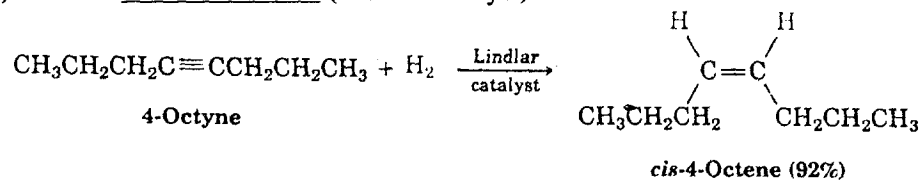
### 3.10.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนกับอัลไคน์ (Addition of $\text{H}_2$ to Alkynes)

อัลไคน์ทำปฏิกิริยาการเพิ่มกับไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่ง (catalyst) เช่น นิกเกิล (Ni), พลาตินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบพวงอัลเคนดังสมการ

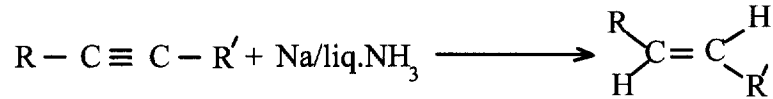


ถ้าต้องการให้อัลไคน์ทำปฏิกิริยาการเพิ่มกับไฮโดรเจนเพียง 1 โมล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ อัลคีนเท่านั้น จะต้องใช้ตัวเร่งหรือรีเอเจนต์พิเศษ และยังเป็น การสังเคราะห์อัลคีนประเภท cis และ trans - อัลคีนได้ด้วย ตัวอย่างเช่น

ถ้าใช้ตัวเร่ง คือ ผงแพลเลเดียม (Pd) ที่ผสมเกาะอยู่บนแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) เรียกว่า ลิנדลาร์คะตะลิสต์ (Lindlar Catalyst) จะได้ cis - อัลคีนเกิดขึ้น ดังสมการ

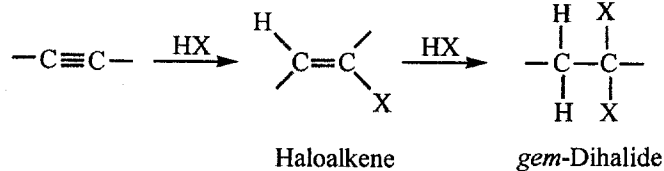


แต่ถ้าทำปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนโดยใช้ โลหะโซเดียมในแอมโมเนียเหลวที่อุณหภูมิต่ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น trans - อัลคีน เกิดขึ้นดังสมการ

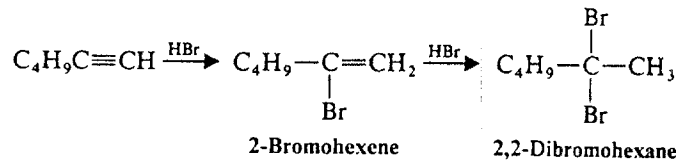


### 3.10.2. ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนเฮไลด์กับอัลไคน์ (Addition of HX to Alkynes)

อัลไคน์ทำปฏิกริยาการเพิ่มกับไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) หรือไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ได้สารประกอบพวกลออัลคีน (haloalkene) หรือ เจมินัลไดเฮไลด์ (geminal dihalide) ขึ้นกับจำนวนโมลของ HX ที่ใช้ ดังสมการ



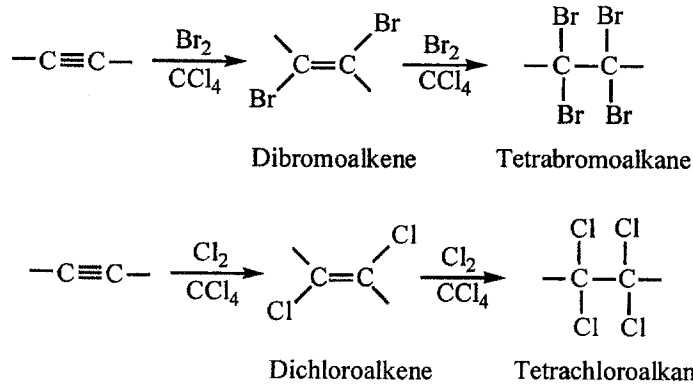
การเพิ่มของ HX กับอัลไคน์เป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟโดยไฮโดรเจนจะเข้าก่อนพันธะกับคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนเกาะอยู่มากที่สุด ดังสมการ



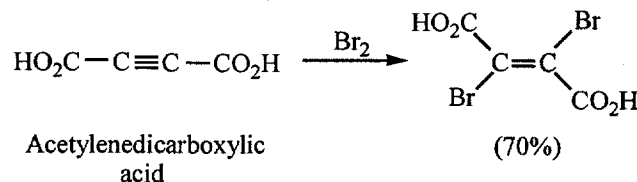
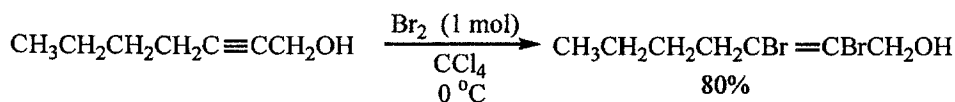
### 3.10.3 ปฏิกริยาการเพิ่มโบรมีนและคลอรีนกับอัลไคน์

(Addition of Bromine and Chlorine to Alkynes)

อัลไคน์ทำปฏิกริยาการเพิ่มโบรมีนและคลอรีนได้เช่นเดียวกับสารพวกลออัลคีน แต่จะเกิดปฏิกริยาการเพิ่มได้ครั้งเดียวหรือสองครั้งก็ได้ ขึ้นอยู่กับจำนวนโมลของเฮโลเจนที่ใช้ทำปฏิกริยา ดังสมการ

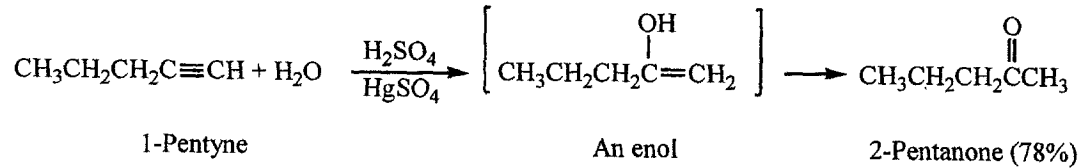


ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์สารประกอบไดเฮโลอัลคีนจากอัลไคน์โดยใช้เฮโลเจนเพียงโมลเดียว

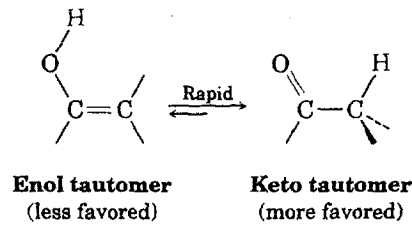


### 3.10.4 ปฏิกิริยาการเติมน้ำกับอัลไคน์ (Addition of Water to Alkynes)

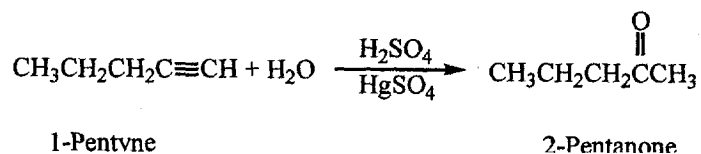
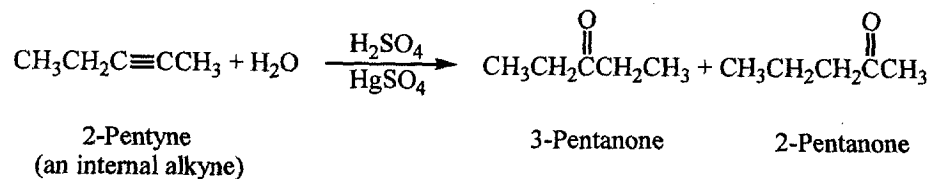
อัลไคน์ทำปฏิกิริยาการเติมน้ำได้เช่นเดียวกับสารพวกอัลคีน แต่จะต้องใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต (mercuric sulfate  $\text{HgSO}_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเติมน้ำเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิกอฟ ได้สารไวนิลแอลกอฮอล์ เป็นอินเทอร์มีเดียท (intermediate) เกิดขึ้นก่อนซึ่งไม่เสถียรจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrange) ไปเป็นคีโตนซึ่งเสถียรกว่าเรียกการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า ทอโทเมอริซึม (tautomersism) ดังสมการ



ทอโทเมอริซึมเป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์โครงสร้างชนิดใดชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้เมื่ออยู่ในภาวะสมดุล เช่น การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างกลับไปมาระหว่างไวนิลแอลกอฮอล์ ไอโซเมอร์กับคีโตนไอโซเมอร์ เรียก คีโต - อินอล ทอโทเมอริซึม และคีโตนจะเป็นไอโซเมอร์ที่เสถียรกว่า

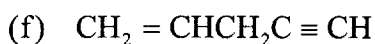
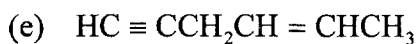
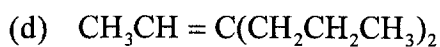
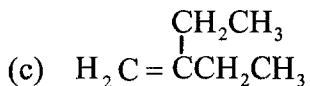
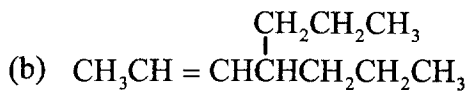
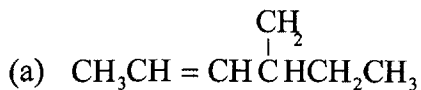


ถ้าทำปฏิกิริยาการเติมน้ำกับอัลไคน์ที่ไม่สมมาตร ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) จะได้ผลิตภัณฑ์ผสมของคีโตนสองตัว แต่ถ้าเป็นอัลไคน์ที่สมมาตร ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ) หรือที่เป็นเทอร์มินัลอัลไคน์ (terminal alkyne,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) จะได้คีโตนเพียงตัวเดียวดังสมการ

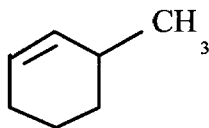


**แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3**  
**Alkenes and Alkynes**

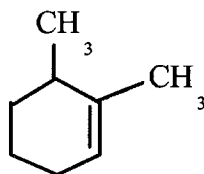
1. จงเรียกชื่อของสารที่มีโครงสร้างต่อไปนี้แบบ IUPAC



(g)



(h)



2. จงเขียนโครงสร้างของสารประกอบที่มีชื่อต่อไปนี้ให้ถูกต้อง

(a) 3-hexene

(b) cyclobutene

(c) 1, 3-dibromo-2-butene

(d) 3-methyl-1-pentyne

(e) 1, 4-hexadiene

(f) vinyl bromide

(g) allyl chloride

(h) vinylcyclopentane

(i) 4-methylcyclohexene (j) 2, 3-dibromo-1, 3-cyclopentadiene

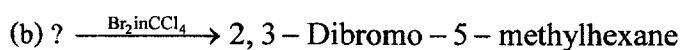
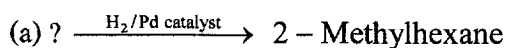
(k) 1-methylcyclopentene

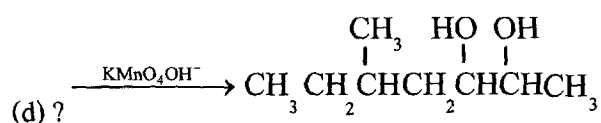
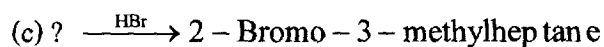
(l) 2, 3-Dimethyl-2-pentene

(m) 3-ethyl-1-heptyne

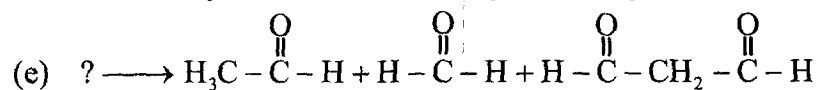
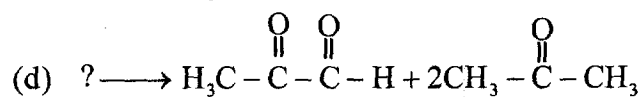
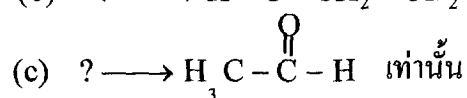
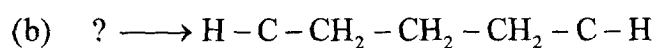
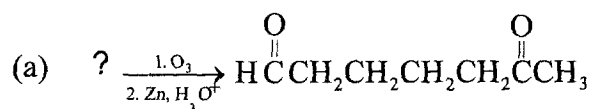
(n) 1, 5-Heptadiene

3. จงเติมสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ต่อไปนี้

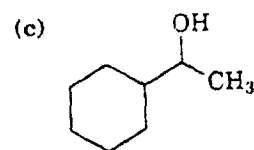
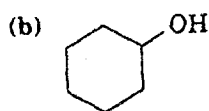
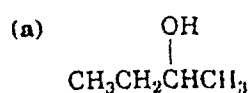




4. จงเขียน โครงสร้างของอัลคีนแต่ละชนิดที่เมื่อทำปฏิกิริยากับ โอโซนแล้วทำปฏิกิริยากับ Zn ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารพวกคีโตนอัลดีไฮด์ ดังสมการ



5. จงเขียน โครงสร้างของอัลคีนที่เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  ให้ผลิตภัณฑ์แอลกอฮอล์ดังต่อไปนี้



6. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาของ 1-butene ทำปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยาต่อไปนี้

(a) chlorine

(b) hydrogen chloride

(c) hydrogen (Pt catalyst)

(d) ozone, followed by  $\text{Zn}, \text{H}^+$

(e)  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$

(f)  $\text{KMnO}_4, \text{OH}^-$

7. จงแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารต่อไปนี้จาก propyne

(a) 2-butyne

(b) 2-butene

(c) 2-bromobutane

(d) pentane

8. จงแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารต่อไปนี้จาก acetylene

- (a) 1,2-dichloroethane
- (b) 1-butyne
- (c) 2-butyne
- (d) cis-2-butene
- (e) trans-2-butene
- (f) 2-pentyne

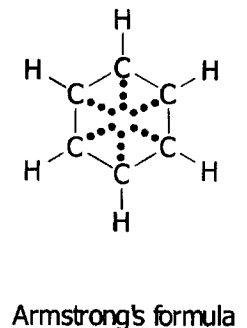
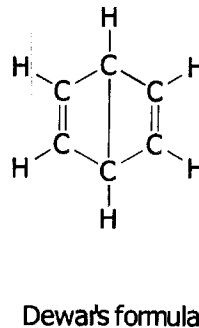
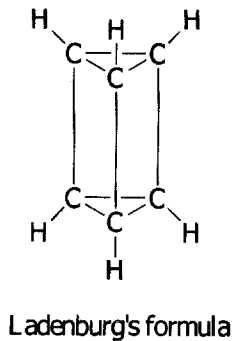
## บทที่ 4

### สารประกอบอะโรมาติก (Aromatic Compounds)

#### 4.1 บทนำ

เบนซีน ( $C_6H_6$ ) สารที่เราคุ้นเคยถือเป็นสารประกอบหลักของสารพวกอะโรมาติกได้ถูกค้นพบโดย ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) ในปี ค.ศ. 1826 หลังจากนั้นมาเป็นเวลามากกว่า 40 ปี นักเคมีได้พยายามที่จะคิดค้นหาโครงสร้างที่ถูกต้องของโมเลกุลของเบนซีนให้ได้ ได้มีการเสนอโครงสร้างของเบนซีน ขึ้นมาสามโครงสร้างด้วยกันดังรูปที่ 4.1 ซึ่งโครงสร้างทั้งสามนั้นไม่ถูกต้องไม่สอดคล้องและไม่สามารถอธิบายคุณสมบัติของเบนซีนได้อย่างถูกต้อง

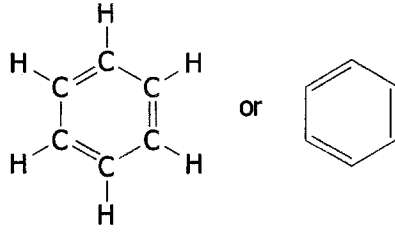
รูปที่ 4.1



#### 4.2 โครงสร้างโมเลกุลของเบนซีนที่เสนอโดยเคคูเล่ (Structure of Benzene : The Kekule Proposal)

ในปี ค.ศ. 1865 นักเคมีชาวเยอรมัน ออกัสท เคคูเล่ (August Kekule') ได้เสนอโครงสร้างที่ดีที่สุดของเบนซีนซึ่งถือว่าเป็นโครงสร้างที่ถูกต้องของโครงสร้างเบนซีน (แต่ไม่ถูกต้องทั้งหมด) โดยเสนอว่าโครงสร้างของเบนซีนเป็นโครงสร้างชนิดวงประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 6 อะตอม ต่อกันเป็นวงรูปหกเหลี่ยมและคาร์บอนทั้ง 6 อะตอมอยู่ในระนาบเดียวกันและมีจำนวน  $6\pi$  อิเล็กตรอน แต่ละอะตอมมีไฮโดรเจนเกาะอยู่ 1 อะตอม ดังรูปที่ 4.2 เมื่อพิจารณาโครงสร้างของเบนซีนตามเคคูเล่ จะเห็นว่าโครงสร้างคล้ายกับเป็น 1, 3, 5 ไฮโซคลเฮกซาไตรีน (1, 3, 5 hexatriene) คือมีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ ดังรูปที่ 4.2

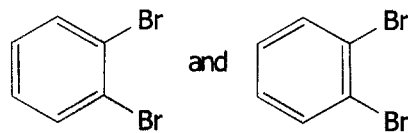
รูปที่ 4.2



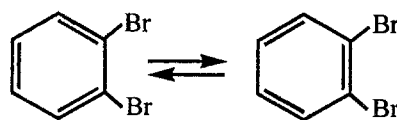
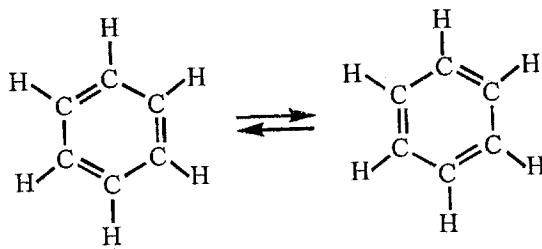
The Kekule formula for benzene

จากโครงสร้างของเบนซีนที่เสนอโดยเคคูเล่่นั้นเกิดมีปัญหาค้นมาเมื่อพบว่าสารประกอบ 1, 2-dibromobenzene สามารถเขียนโครงสร้างได้สองสารที่แตกต่างกัน คือ สารหนึ่งมีคาร์บอนอะตอมที่โบรมีนอะตอมเกาะอยู่ยึดกันด้วยพันธะเดี่ยวและสารที่สองยึดกันด้วยพันธะคู่ ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งตามความเป็นจริงแล้ว 1, 2-dibromobenzene ที่เกิดขึ้นมีเพียงสารเดียวเท่านั้น

รูปที่ 4.3



แต่ปัญหาดังกล่าวเคคูเล่ได้สรุปว่าโครงสร้างทั้งสองแบบของ 1, 2-dibromobenzene นั้นอยู่ในสภาพที่สมดุล (state of equilibrium) และการสมดุลนี้เกิดการเปลี่ยนกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถแยกเอาโครงสร้างใดโครงสร้างหนึ่งออกจากกันได้





ข้อสรุปของเคอูล์ดั่งกล่าวนั้นภายหลังก็ทราบว่าไม่ถูกต้อง แต่อย่างไรก็ตามข้อเสนอโครงสร้างของเบนซีนที่เสนอโดยเคอูล์ดนั้นเป็นข้อเสนอที่สำคัญมากเป็นพื้นฐานที่นำไปสู่คำอธิบายโครงสร้างที่ถูกต้องของเบนซีนในสมัยใหม่

#### 4.3 ทฤษฎีสถียใหม่เกี่ยวกับโครงสร้างของเบนซีน (Modern Theory of the Structure of Benzene)

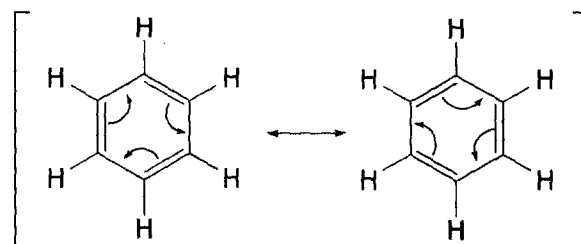
จากลักษณะและปฏิกิริยาทางเคมีของเบนซีนที่ไม่เหมือนโมเลกุลที่มีพันธะคู่ เบนซีนจะเสถียรกว่าโมเลกุลที่มีพันธะคู่ นั้น เริ่มเป็นที่เข้าใจกันในราวปี ค.ศ. 1920 โดยอาศัยทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายเสถียรภาพของ เบนซีนทำให้เกิดทฤษฎีใหม่ขึ้นมาอธิบายสองทฤษฎีคือ ทฤษฎีเรโซแนนซ์ (resonance theory) และทฤษฎี โมเลกุลออร์บิทัล (molecular orbital theory)

##### 4.3.1 การอธิบายโครงสร้างของเบนซีนโดยใช้ทฤษฎีเรโซแนนซ์

###### (The Resonance Explanation of the Structure of Benzene)

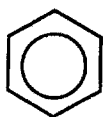
จากโครงสร้างของเบนซีนที่เสนอโดยเคอูล์ดที่เกือบถูกต้อง (แต่ไม่ถูกต้องทั้งหมด) จะเห็นว่าโครงสร้างเบนซีนของเคอูล์ดสองโครงสร้าง ดังรูปที่ 4.4 มีความแตกต่างกันที่การเรียงตัวของอิเล็กตรอนของพันธะคู่ในโครงสร้างของเบนซีนเท่านั้น อะตอมทุกอะตอมในโครงสร้างของเบนซีน ทั้งสองอยู่กับที่ ดังนั้นโครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนจึงเป็นไฮบริดเรโซแนนซ์ (resonance hybrid) ของโครงสร้างทั้งสองของเคอูล์ด นั่นคือ  $6\pi$  อิเล็กตรอนในเบนซีนไม่อยู่ประจำที่ทำให้พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนในเบนซีนทุกพันธะเหมือนกัน และมีความยาวเท่ากัน (ไม่ใช่พันธะเดี่ยวและพันธะคู่ต่อไป) ซึ่งจะมีความยาวของพันธะอยู่ระหว่างความยาวของพันธะเดี่ยว (C-C) และความยาวของพันธะคู่ (C=C) ธรรมดาและเนื่องจากการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนในพันธะ  $\pi$  ของเบนซีนจึงทำให้ เบนซีนเสถียรกว่าโมเลกุลที่มีพันธะคู่ ดังนั้นโครงสร้างของเบนซีนที่ถูกต้องแทนที่จะเขียนโครงสร้างของเบนซีนทั้งสองอยู่ในสภาพสมดุล (ลูกศรสองอันหันหัวกลับกัน) ดังที่เคอูล์ดได้เคยเสนอไว้ ก็จะเขียนโครงสร้างทั้งสองของเบนซีนเป็นแบบเรโซแนนซ์โดยใช้ลูกศรสองหัว (double-headed arrow) อยู่ระหว่างโครงสร้างทั้งสองของเบนซีน แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของเบนซีนเป็นเรโซแนนซ์ไฮบริด (resonance hybrid) ของโครงสร้างทั้งสองนี้ ดังรูปที่ 4.4

รูปที่ 4.4

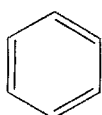


Benzene is a resonance hybrid of these two contributing structures.

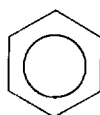
โครงสร้างทั้งสองของเบนซีนไม่เป็นโครงสร้างที่แท้จริงของโมเลกุลแต่เป็นโครงสร้างที่ใกล้เคียงที่สุดที่สามารถแสดงให้เห็นได้ซึ่งช่วยทำให้สามารถจินตนาการโครงสร้างที่แท้จริงของเบนซีนได้ถูกต้อง ดังนั้นโครงสร้างทั้งสองของเบนซีนจึงเขียนรวมเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งได้ดังนี้



ปัจจุบันโครงสร้างของเบนซีนเขียนได้ทั้งสองแบบคือ

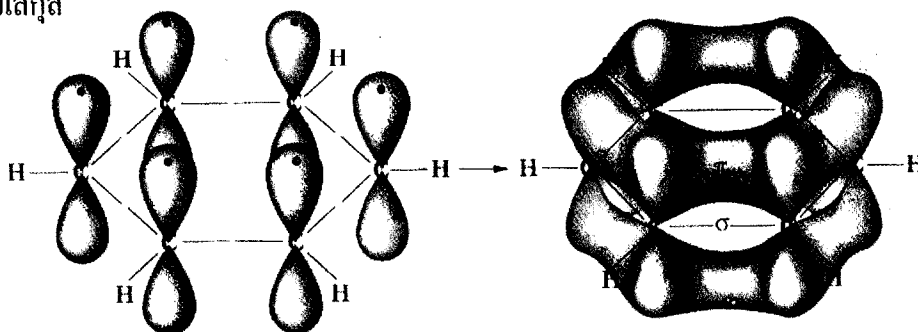


Kekule'



delocalized pi cloud

รูปที่ 4.5 แสดง p-orbital ทั้งหมดของเบนซีนมาซ้อนรวมกัน (overlap) เกิดเป็นวงกลมซ้อนอยู่ทั้งบนและข้างล่างเรียกว่า  $\pi$ - clouds มีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัลที่รวมกันนั้นข้างบนและข้างล่างบนระนาบของ โมเลกุล



#### 4.4 สมบัติของสารอะโรมาติก

นอกจากเบนซีนแล้วยังมีสารไฮโดรคาร์บอนที่เกิดเป็นวงและมีพันธะคู่ภายในวงเป็นแบบไม่อิ่มตัวอีกเป็นจำนวนมาก การที่จะพิจารณาว่าสารใดมีสมบัติจัดเป็นสารพวกอะโรมาติกหรือไม่อาศัยกฎของฮุกเคิล (Erich Huckel) ที่ว่า สารที่เป็นสารพวกอะโรมาติก ต้องมีโครงสร้างเป็นวงแบนราบคาร์บอนแต่ละอะตอมในวงมี  $p$  ออร์บิทัลอยู่ในแนวตั้งฉากกับระนาบของวง และมีจำนวน  $\pi$ -อิเล็กตรอนภายในวงที่เคลื่อนที่ได้รอบวงเป็นจำนวน  $4n+2$  เมื่อ  $n$  เท่ากับ  $0,1,2,3,\dots$  นั่นคือสารที่มีจำนวน  $\pi$ -อิเล็กตรอนภายในวงเท่ากับ  $2,6,10,\dots$  เมื่อ  $n$  เท่ากับ  $0,1,2,3,\dots$  ตามลำดับเป็นสารพวกอะโรมาติก (กฎของฮุกเคิลนี้จะใช้ได้เฉพาะกับสารพวกอะโรมาติกที่มีโครงสร้างเป็นวงเพียงวงเดียว (monocyclic) เท่านั้น ถ้ามีมากกว่าหนึ่งวงมาเชื่อมติดกันในบางกรณีจะใช้ได้ไม่ถูกต้อง รายละเอียดจะอยู่ในเคมีอินทรีย์ขั้นสูง) ตัวอย่างเช่น

เบนซีนมีจำนวน  $\pi$ - อิเล็กตรอนเท่ากับ 6 เมื่อ  $n$  เท่ากับ 1 จัดเป็นสารพวกอะโรมาติก ส่วนไซโคลบิวทาไดอิน มีโครงสร้างเป็นวงแบนราบมีจำนวน  $\pi$ - อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 และไซโคลออกทาเททราอิน มีจำนวน  $\pi$ - อิเล็กตรอนเท่ากับ 8 จำนวน  $\pi$ -อิเล็กตรอนไม่เป็นไปตามกฎของฮุกเคิล คือ  $4n+2$  ดังนั้นจึงไม่เป็นสารพวกอะโรมาติก

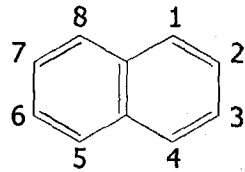


ไซโคลบิวทาไดอิน  
Cyclobutadiene

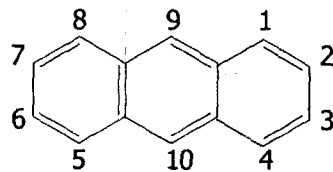


ไซโคลออกทาเททราอิน  
Cyclooctatetraene

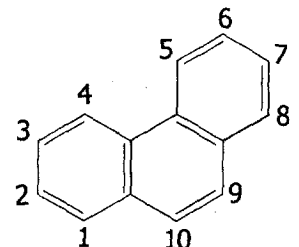
ตัวอย่างสารพวกอะโรมาติกที่มีมากกว่าหนึ่งวงมาเชื่อม (fused) ติดกันก็ได้ดังนี้



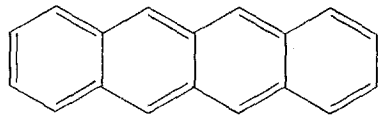
Naphthalene  
 $C_{10}H_8$



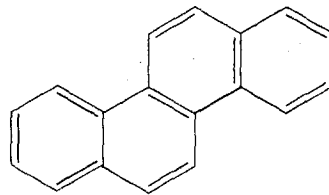
Anthracene  
 $C_{14}H_{10}$



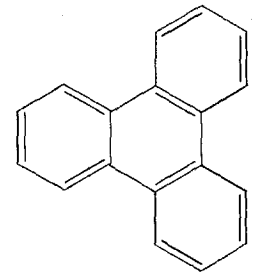
Phenanthrene  
 $C_{14}H_{10}$



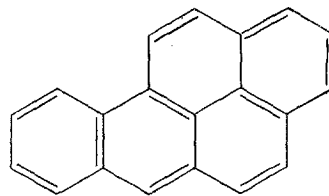
Tetracene



Chrysene



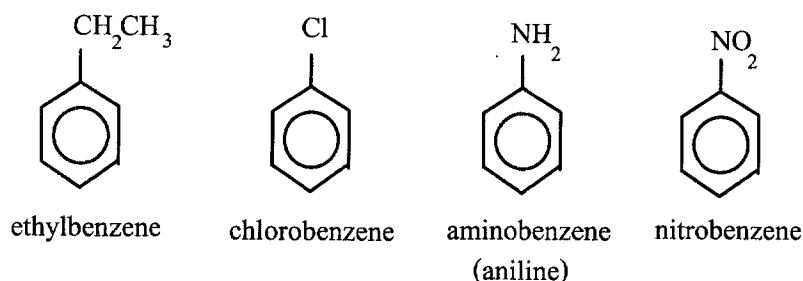
Triphenylene



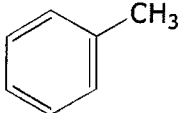
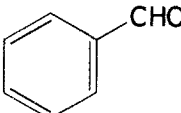
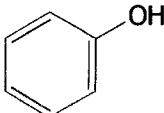
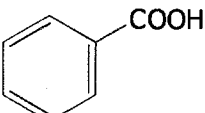
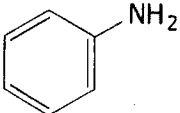
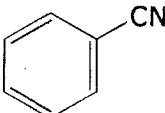
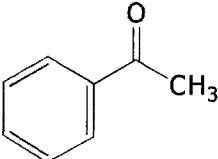
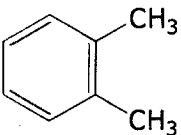
Benzo[a]pyrene  
 $C_{20}H_{12}$

#### 4.5 การเรียกชื่อสารประกอบอะโรมาติก (Nomenclature of Aromatic Compounds)

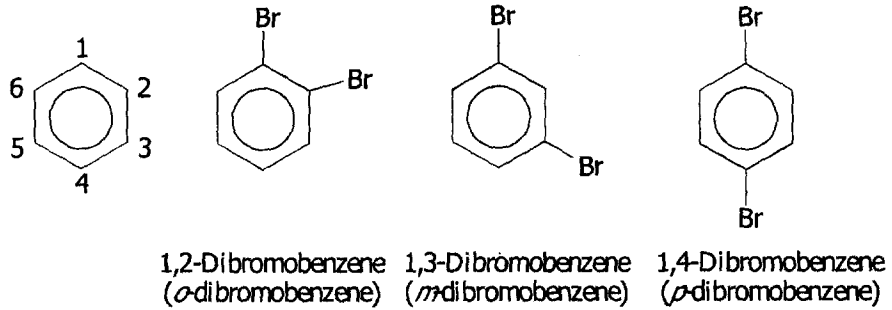
การเรียกชื่อสารอะโรมาติกที่มีหมู่ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันนัลเกาะอยู่เพียงหมู่เดียวจะเรียกหมู่ของอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะวงเบนซีนนั้นไว้ข้างหน้าและลงท้ายด้วยคำว่า benzene เช่น



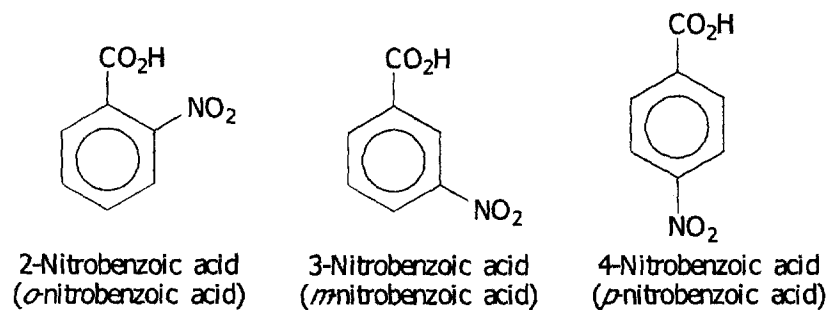
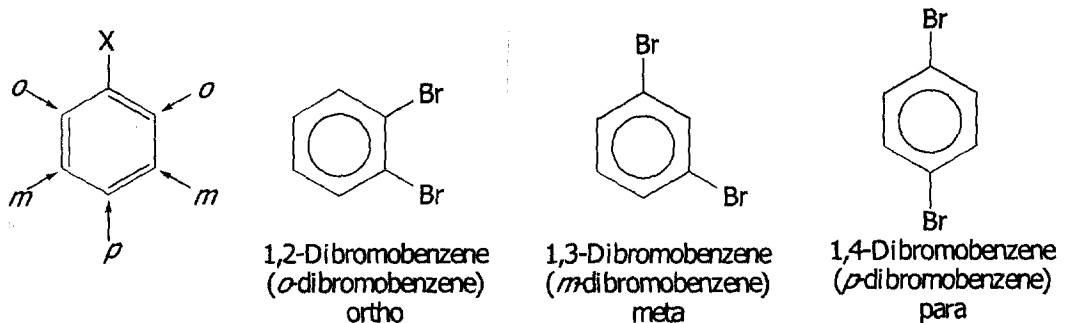
นอกจากนี้ก็มีการเรียกชื่อสามัญของสารพวกอะโรมาติกที่ควรทราบบางตัวดังแสดงในตารางที่ 4.1 Common Names of Some Aromatic Compounds

STRUCTURE	NAME	STRUCTURE	NAME
	Toluene (bp 110° C)		Benzaldehyde (bp 178° C)
	Phenol (mp 43° C)		Benzoic acid (mp 122° C)
	Aniline (bp 84° C)		Benzonitrile (bp 191° C)
	Acetophenone (mp 21° C)		<i>ortho</i> -Xylene (bp 144° C)

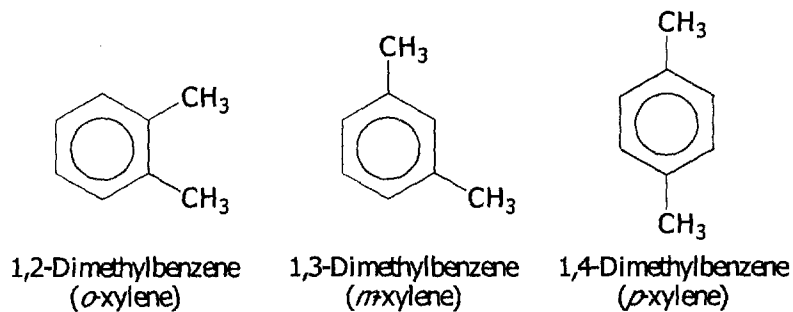
ถ้ามีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมมากกว่าหนึ่งหมู่มาเกาะกับเบนซีน ต้องระบุตำแหน่งด้วยตัวเลขโดยเริ่มนับคาร์บอนในเบนซีนที่มีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมเกาะอยู่เป็นตำแหน่งที่ 1 แล้ววนไปตามวงของเบนซีนทางด้านที่ทำให้หมู่ที่สองที่เกาะอยู่มีเลขน้อยที่สุด เช่น



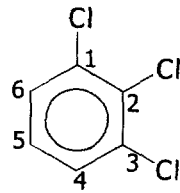
ถ้าไม่ต้องการระบุตำแหน่งเลขที่ของหมู่ที่เกาะก็อาจใช้คำว่า ออร์โท (ortho, *o*) นำหน้าในกรณี  
ที่ทั้งสองอะตอมหรือทั้งสองหมู่เกาะอยู่กับเบนซีนติดกัน ใช้คำว่า เมต้า (meta, *m*) นำหน้าเมื่อ  
ทั้งสองอะตอมหรือทั้งสองหมู่เกาะอยู่กับเบนซีนห่างกันหนึ่งตำแหน่ง (หรือห่างเว้นคาร์บอนอะตอม  
ในวงเบนซีนหนึ่งอะตอม) และใช้คำว่า พารา (para, *p*) เมื่อทั้งสองอะตอมหรือทั้งสองหมู่เกาะอยู่กับ  
วงเบนซีน ตรงกันข้ามเช่นชื่อที่แสดงไว้ในวงเล็บข้างล่างชื่อแบบระบุตัวเลข ตัวอย่างเช่น



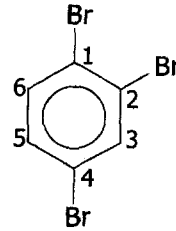
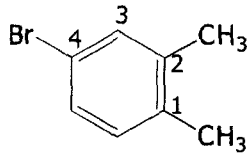
สำหรับสารพวก dimethylbenzene เราเรียกว่า Xylenes ดังนี้



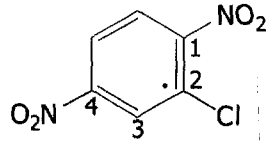
ถ้ามีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมมากกว่าสองหมู่มาเกาะกับเบนซีนมักระบุตำแหน่งด้วยตัวเลขวนไปตามวงของเบนซีนทางด้านที่ทำให้หมู่ที่สองและที่สามที่เกาะอยู่มีเลขน้อยที่สุดและเรียงลำดับชื่อของหมู่ที่เกาะอยู่ตามลำดับตัวอักษรในภาษาอังกฤษ



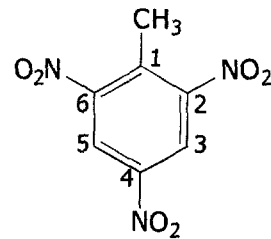
1,2,3-Trichlorobenzene

1,2,4-Tribromobenzene  
(not 1,3,4-tribromobenzene)

4-Bromo-1,2-dimethylbenzene

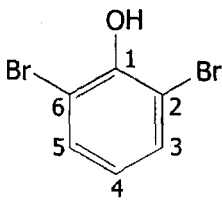


2-Chloro-1,4-dinitrobenzene

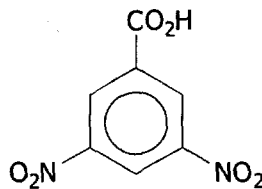


2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

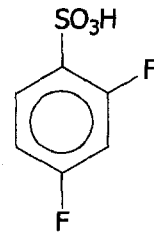
ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันนัลที่มากเกาะอยู่กับเบนซีนที่มีชื่อสามัญ ในตารางที่ 4.1 ให้ใช้ชื่อสามัญนี้เป็นชื่อหลักและหมู่ฟังก์ชันนัลที่ใช้เป็นชื่อหลักนี้จะอยู่ในตำแหน่งที่ 1 เสมอ จึงไม่จำเป็นต้องระบุหมายเลขของหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นชื่อหลักนี้แต่ระบุอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะกับเบนซีนด้วยตัวเลขวนไปตามวงของเบนซีนทางด้านที่ทำให้มีตัวเลขน้อยที่สุด ตัวอย่างเช่น



2,6-Dibromophenol

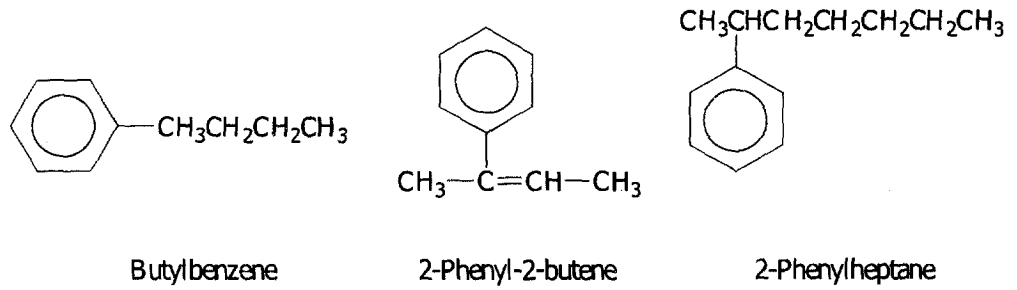


3,5-Dinitrobenzoic acid

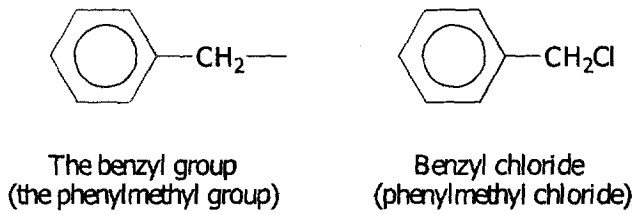


2,4-Difluorobenzenesulfonic acid

นอกจากนี้เมื่อเบนซีนเองเป็นหมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่กับ โมเลกุลของสารอื่นให้เรียกหมู่ของเบนซีน ว่า phenyl group เช่น

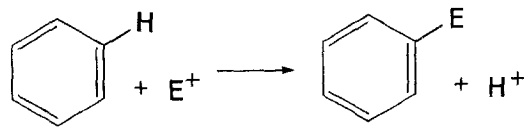


โดยทั่วไป phenyl group มักใช้ตัวย่อต่อไปนี้แทนเป็นส่วนใหญ่คือ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, Ph-, หรือ  $\phi$  สำหรับหมู่ฟังก์ชันนัลที่มาจาก toluene ให้เรียกว่า benzyl เช่น



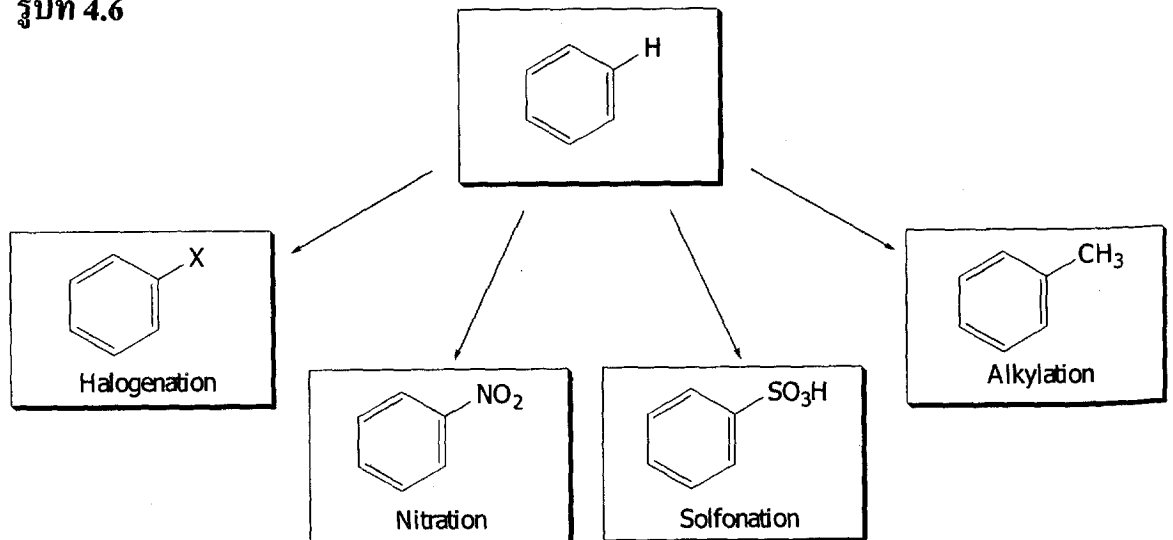
4.6 ปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรมาติก (The Reactions of Aromatic Compounds)

ปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดของสารประกอบอะโรมาติกคือปฏิกิริยาการแทนที่ของสารอะโรมาติกกับอิเล็กโตรไฟล์ เรียก ปฏิกิริยา electrophilic aromatic substitution นั่นคือเป็นปฏิกิริยาที่ตัวเข้าทำปฏิกิริยาเป็นสารที่ชอบอิเล็กตรอนเรียกอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile, E<sup>+</sup>) ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะโรมาติกเกิดการแทนที่ไฮโดรเจนตัวหนึ่งที่วงแหวนของเบนซีนดังสมการทั่วไป

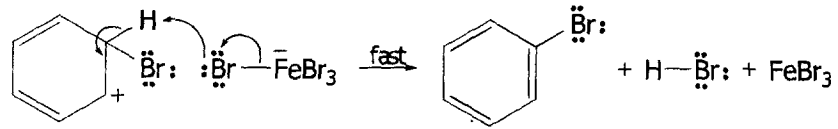


ปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่อิเล็กโตรไฟล์ที่เข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนตัวหนึ่งที่วงแหวนของเบนซีนดังกล่าวนี้เกิดขึ้นได้หลายประเภทดังแสดงในรูปที่ 4.6

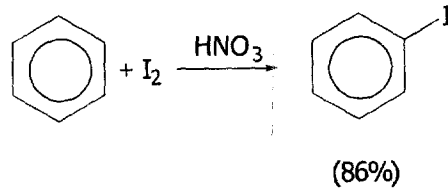
รูปที่ 4.6



ขั้นตอนที่ 3 เรีเนียมไอออนที่เกิดขึ้นให้โปรตรอนแก่  $\text{FeBr}_4^-$  เกิดผลิตภัณฑ์ bromobenzene ขึ้นดังสมการ

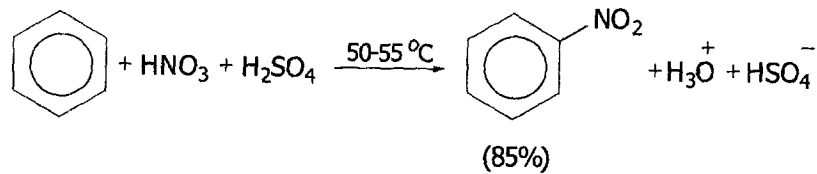


ปฏิกิริยาเฮโลเจเนชันของเบนซีนนี้ ถ้าเป็นฟลูออรีน (fluorine,  $\text{F}_2$ ) ทำปฏิกิริยากับเบนซีน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วมากจนอาจเกิดการระเบิดขึ้นจะต้องใช้วิธีและเครื่องมือพิเศษหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ  $\text{F}_2$  ด้วยการใช้สารประกอบของ fluorine ส่วนไอโอดีน (iodine,  $\text{I}_2$ ) ทำปฏิกิริยากับเบนซีน ได้ช้ามากต้องใช้เทคนิคพิเศษช่วยให้เกิดปฏิกิริยาด้วยการเติมสารพวกออกซิไดซิงเอเจนต์เช่น กรดไนตริก (nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ) ลงไปในปฏิกิริยาด้วย ดังสมการ



#### 4.6.2 ปฏิกิริยานิเตรชัน (Nitration of Benzene)

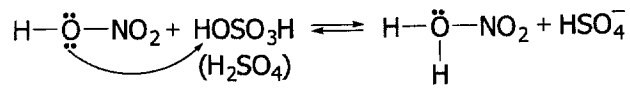
สารประกอบอะโรเมติกทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เข้มข้นที่ผสมอยู่กับกรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เข้มข้น ได้สารประกอบไนโตรเบนซีนเรียกปฏิกิริยานิเตรชัน (Nitration) ดังสมการ



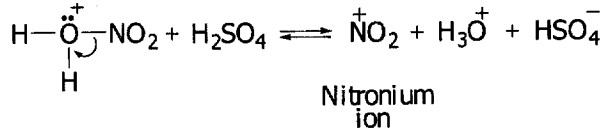


กลไกของปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

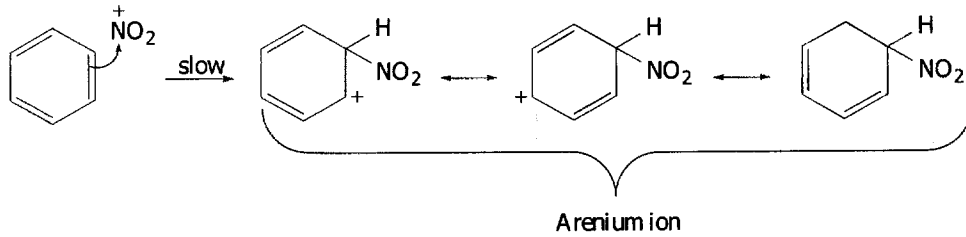
ขั้นที่ 1 กรดไนตริกทำตัวเหมือนเบสรับโปรตรอนจากกรดซัลฟูริกเข้มข้นดังสมการ



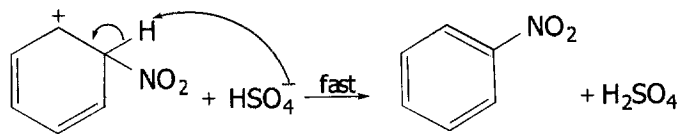
ขั้นที่ 2 กรดไนตริกที่ได้รับโปรตรอนเพิ่มขึ้นหนึ่งตัวเรียกโปรโตเนตกรดไนตริก (protonated nitric acid) จะเกิดการแตกตัวให้ไนโตรเนียมไอออน (nitronium ion, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) ดังสมการ



ขั้นที่ 3 ไนโตรเนียมไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับเบนซีนเกิดเอรีเนียมไอออนขึ้นดังสมการ

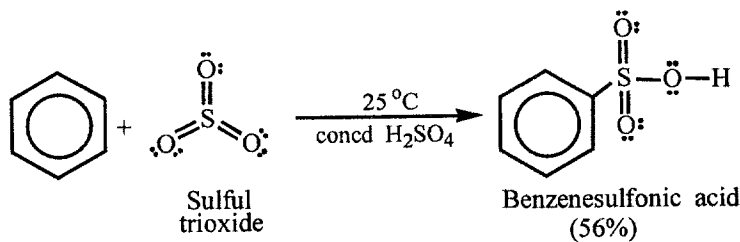


ขั้นที่ 4 เอรีเนียมไอออนให้โปรตรอนกับเบสบางตัวเช่น HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ได้ไนโตรเบนซีนดังสมการ



#### 4.6.3 ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเบนซีน (Sulfonation of Benzene)

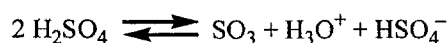
เบนซีนทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกที่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ปนอยู่ด้วยเรียกฟuming กรดซัลฟูริก (fuming sulfuric acid) ที่อุณหภูมิห้องให้ผลิตภัณฑ์กรดเบนซีนซัลโฟนิก (benzene sulfonic acid) ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้ถ้าไม่มีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ เบนซีนก็สามารถทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกที่เข้มข้นได้แต่ปฏิกิริยาจะช้ากว่า

กลไกของปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

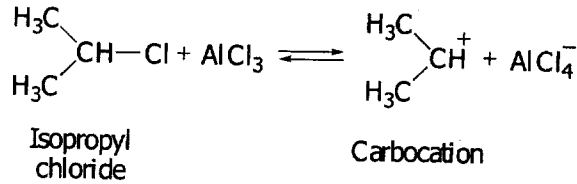
ขั้นที่ 1 กรดซัลฟูริกแตกตัวเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ดังนี้



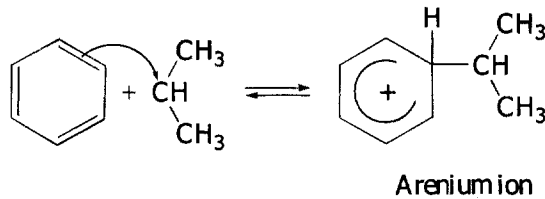


กลไกของปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

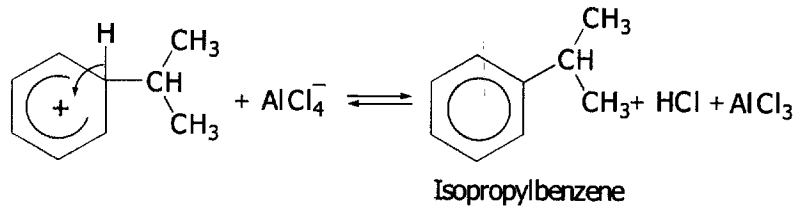
ขั้นที่ 1 อะลูมิเนียมคลอไรด์ ( $\text{AlCl}_3$ ) ทำปฏิกิริยากับไอโซโพรพิลคลอไรด์ (Isopropyl chloride) เกิดคาร์โบแคทไอออนขึ้น ดังสมการ



ขั้นที่ 2 คาร์โบแคทไอออนทำปฏิกิริยากับเบนซีนเกิดเอรีเนียมไอออนขึ้น ดังสมการ

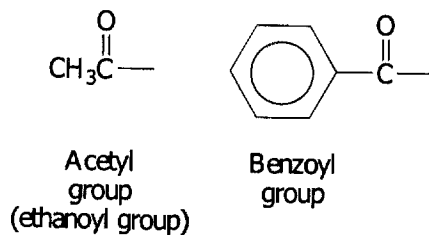


ขั้นที่ 3 เอรีเนียมไอออนให้โปรตรอนกับเบสได้ไอโซโพรพิลเบนซีนดังสมการ

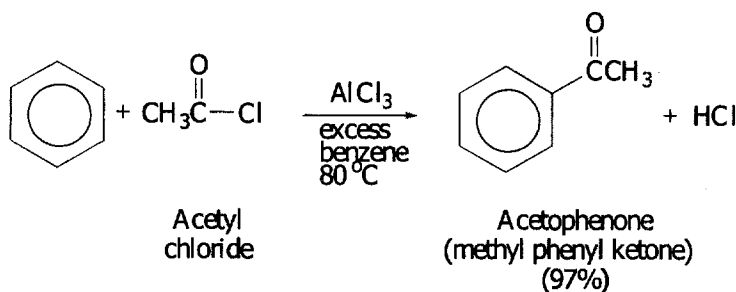


#### 4.6.5 ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์สเอซิลเลชัน (Friedel-Crafts Acylation)

หมู่  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  เรียกว่าหมู่เอซิล (acyl) เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วเพิ่มหมู่เอซิลเข้าไปในโมเลกุลจึงเรียกปฏิกิริยาเอซิลเลชัน (acylation) หมู่เอซิลที่สามัญสองหมู่คือหมู่เอเซทิล (acetyl group) และหมู่เบนโซอิล (benzoyl)

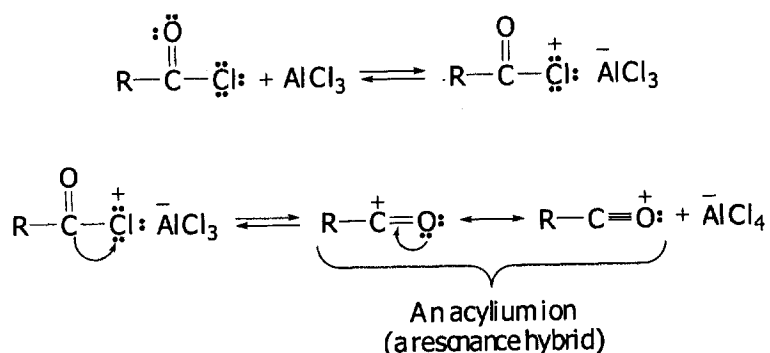


ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์สเอซิลเลชันนี้เป็นการเพิ่มหมู่เอซิลเข้าไปในโมเลกุลของสารประกอบพวกอะโรมาติกโดยใช้เอซิลเฮไลด์ ปฏิกิริยานี้ต้องใช้กรด Lewis มากเกินพอเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือต้องใช้กรด Lewis อย่างน้อยหนึ่งสมมูล (one equivalent) จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี ตัวอย่างเช่น

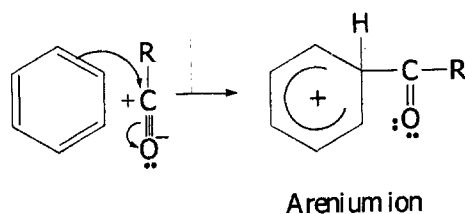


กลไกของปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้

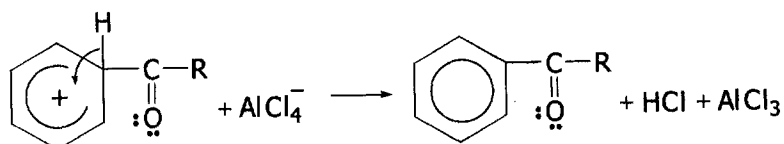
ขั้นตอนที่ 1 สารพวกเอซิลเฮไลด์หรือแอซิดคลอไรด์ เข้าทำปฏิกิริยากับกรด Lewis เกิดเอซิลเลียมไอออน (acylium ion,  $R-\overset{+}{C}=O$ ) ขึ้นดังสมการ



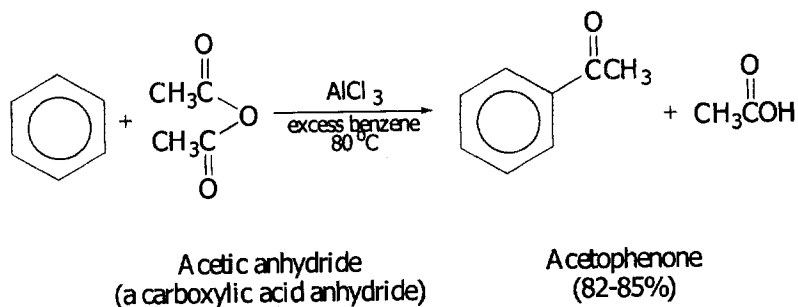
ขั้นตอนที่ 2 เอซิลเลียมไอออนทำปฏิกิริยากับเบนซีนเกิดเอรีเนียมไอออนขึ้น ดังสมการ



ขั้นตอนที่ 3 เอรีเนียมไอออนให้โปรตอนแก่เบสให้ผลิตภัณฑ์เอริลคีโตนขึ้นดังสมการ



ปฏิกิริยาฟรีเคิล-คราฟท์ส เอซิลเลชันนี้ นอกจากใช้แอซิดเฮไลด์แล้วยังสามารถใช้พวกแอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) ได้ด้วย ตัวอย่างเช่น



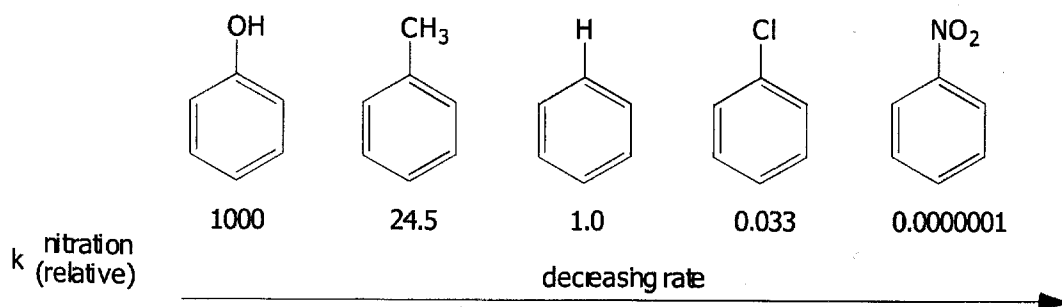
#### 4.7 อิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนมีผลต่อการเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ของหมู่ต่อไปอย่างไร

ในตอนที่ผ่านมาได้กล่าวถึงปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนของเบนซีนด้วยหมู่อิเล็กทรอนิกส์ที่เพียงหมู่เดียวซึ่งมีอยู่ 4 ประเภทด้วยกันคือ แฮโลเจนชัน ไนเทรชัน ซัลโฟเนชันและแอลคิลเลชัน นอกจากนี้ปฏิกิริยาการแทนที่ของเบนซีนนั้นเกิดได้มากกว่า 1 ตำแหน่ง อาจเกิด 2 หรือ 3 ตำแหน่งก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่กล่าวถึงในตอนนี้อธิบายอิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนจะมีผลต่อการเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ของหมู่ต่อไปอย่างไร

##### 1. อิทธิพลของหมู่เกาะต่อปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กทรอนิกส์

ปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนของเบนซีนด้วยอิเล็กทรอนิกส์เกิดได้มากกว่า 1 หมู่ (1 ตำแหน่ง) ดังนั้นถ้าวงของเบนซีนมีหมู่อื่นเกาะอยู่ก่อนแล้ว หมู่ที่เกาะอยู่บนวงของเบนซีนอยู่แล้ว 1 หมู่จะมีอิทธิพลต่อความว่องไว และกำหนดทิศทางตำแหน่งของหมู่อิเล็กทรอนิกส์ที่สองที่จะเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนของเบนซีนต่อไป (Effect of Substituents on Reactivity and Orientation)

จากผลการทดลองเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของอัตราเร็วในปฏิกิริยาไนเทรชันของเบนซีน ซึ่งมีหมู่ต่างๆ เกาะอยู่แล้ว 1 หมู่ในวงแหวนของเบนซีนดังตัวอย่าง



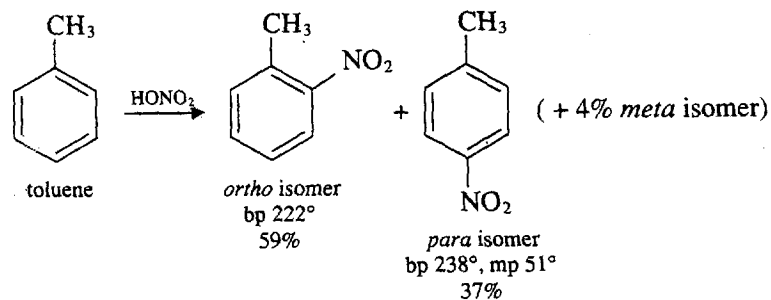
จากตัวอย่างดังกล่าวจะเห็นว่าหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนคือ (OH และ  $\text{CH}_3$ ) อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไนเทรชันจะเร็วกว่าเบนซีน และหมู่อื่นที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนคือ (Cl และ  $\text{NO}_2$ ) อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไนเทรชันจะช้ากว่าเบนซีน ดังนั้นจากตัวอย่างผลการทดลองดังกล่าวเราสามารถแบ่งหมู่ต่างๆ ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีน 1 หมู่ ออกเป็นสองพวก โดยพิจารณาจากอิทธิพลของหมู่ที่มีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยา คือ พวกที่มีหมู่ที่เกาะอยู่

บนวงแหวนของเบนซีนแล้วทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าเบนซีน เราเรียกหมู่ของพวกนี้ว่า “หมู่กระตุ้น” (activating groups) และเรียกพวกที่มีหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนแล้วทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาเกิดช้ากว่าเบนซีนว่า “หมู่ลดการกระตุ้น” (deactivating groups) นอกจากนี้เรายังสามารถแบ่งหมู่ต่างๆ ที่เกาะอยู่แล้วบนวงแหวนของเบนซีน ออกเป็นอีกสองพวกตามอิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่แล้วเป็นตัวกำหนดทิศทางตำแหน่งของหมู่ที่สอง ที่เข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนของเบนซีนคือพวกที่มีหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนแล้ว กำหนดทิศทางตำแหน่งของหมู่ที่สองเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในตำแหน่ง ortho และ para เราเรียกหมู่ของพวกนี้ว่า **Ortho-Para Directors** และเรียกพวกที่มีหมู่ที่เกาะอยู่บนวงแหวนของเบนซีนแล้วกำหนดทิศทางตำแหน่งของหมู่ที่สองเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในตำแหน่ง meta ของเบนซีนว่า **Meta Directors** จากผลการทดลองเราพบว่า พวกที่เป็น “หมู่กระตุ้น” activating groups จะเป็นตัวกำหนดทิศทางตำแหน่งของหมู่ที่สองให้เข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในตำแหน่ง ortho-para และพวกที่เป็น “หมู่ลดการกระตุ้น” deactivating groups จะกำหนดทิศทางของหมู่ที่สองให้เข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในตำแหน่ง meta

## 2. ประเภทของหมู่เกาะที่มีผลต่อความว่องไวและกำหนดตำแหน่งการเข้าแทนที่ของหมู่อื่น

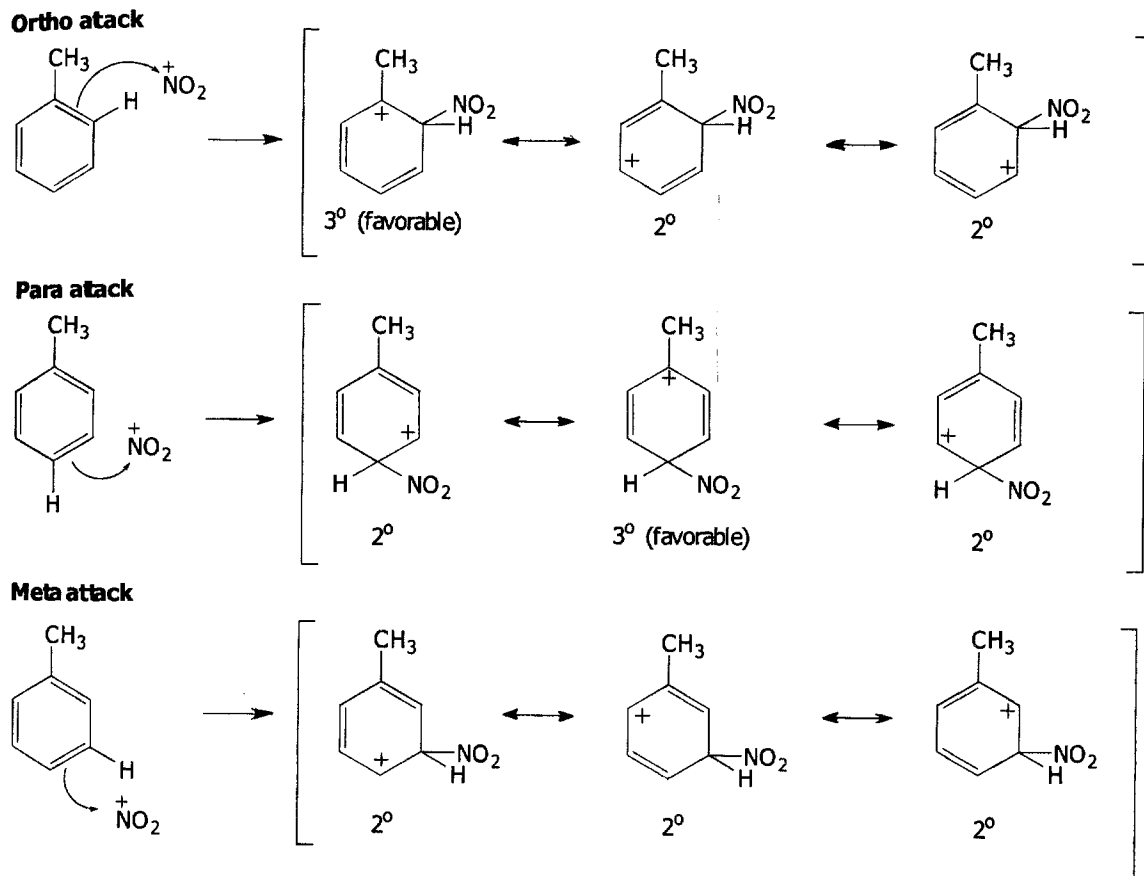
### 2.1 Activating Groups : Ortho-Para Directors

2.1.1 หมู่แอลคิล (*Alkyl Groups*) เมื่อนำทอลูอิน (toluene) มาทำปฏิกิริยาไนเตรชัน จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นของผสมระหว่าง ortho และ para-nitrotoluene ได้ meta-nitrotoluene น้อยมาก (4%) ดังนั้นจึงเรียกหมู่เมทิล (methyl group,  $\text{CH}_3$  —) ซึ่งเป็นหมู่แรกและเป็นตัวกำหนดให้หมู่ที่เข้าแทนที่หมู่ที่สองเข้าที่ตำแหน่ง ortho-para ว่าเป็น ortho-para directors ดังสมการ

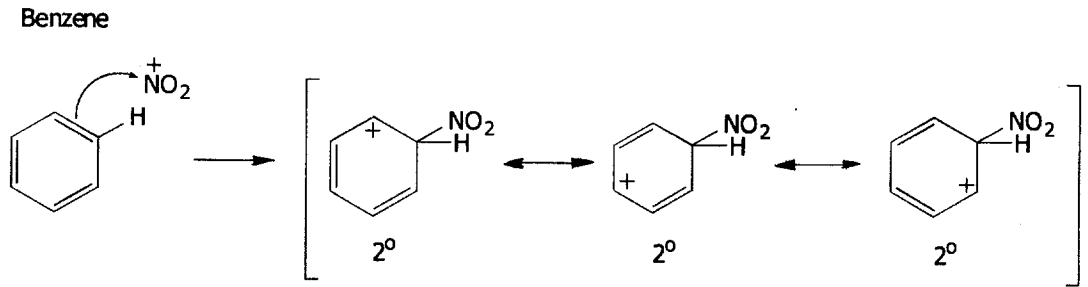


การที่จะเข้าใจและอธิบายถึงอิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่แล้วในวงแหวนของเบนซีน ในการกำหนดตำแหน่งในการแทนที่ของหมู่ที่สองรวมถึงความว่องไวของปฏิกิริยาดังนั้น จะต้องทำความเข้าใจศึกษาถึงกลไกปฏิกิริยาดังกล่าวดังนี้

จากปฏิกิริยาไนเตรชันของทอลูอินให้พิจารณากลไกของปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 คือขั้นตอนที่ไนโตรเนียมไอออน (nitronium ion,  $\text{NO}_2^+$ ) เข้าทำปฏิกิริยากับทอลูอินเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งที่ตำแหน่ง ortho, para และ meta เกิดเอริเนียมไอออน (arenium ion) ขึ้นดังสมการ

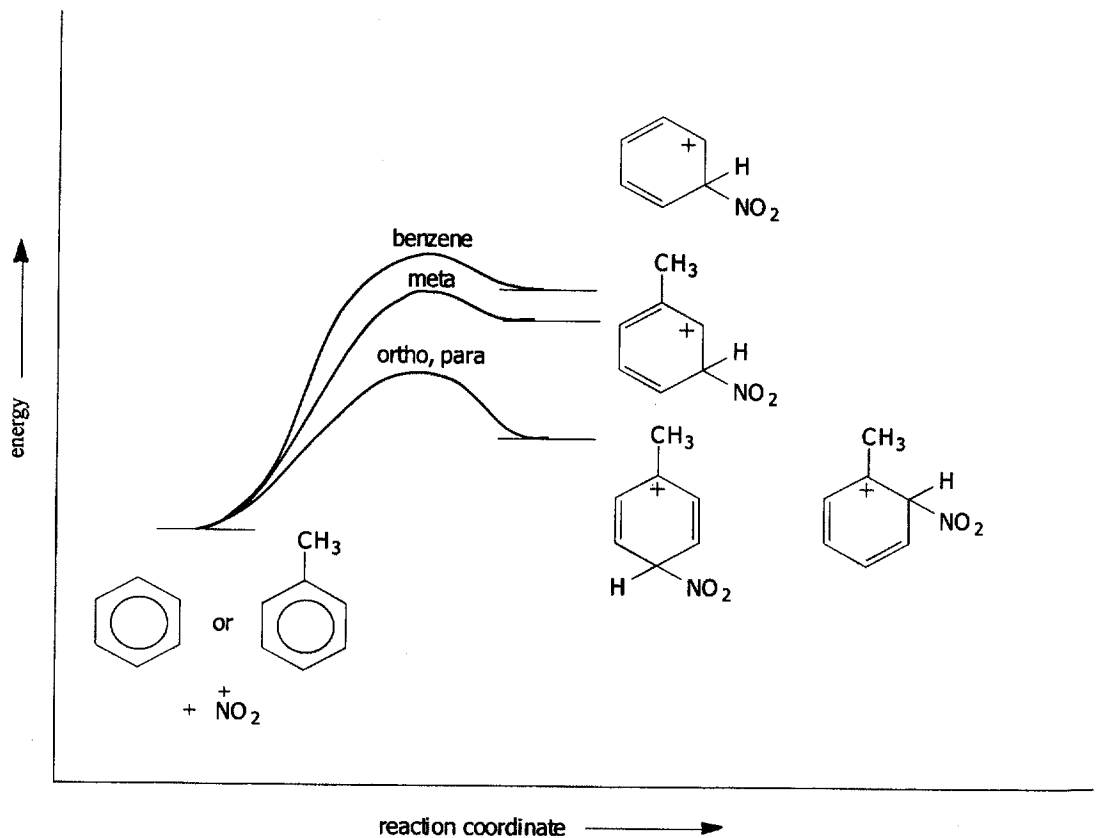


พิจารณาโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดการเรโซแนนซ์ขึ้นทั้งหมด จะเห็นว่าโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของไนโตรเนียมไอออน ( $\text{NO}_2^+$ ) เข้าที่ตำแหน่ง ortho และที่ para จะเกิดเอริเนียมไอออนที่เป็นคาร์โบแคทไอออนของเบนซีนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) อยู่สองโครงสร้าง และเกิดคาร์โบแคทไอออนของเบนซีนชนิดตติยภูมิ ( $3^\circ$ ) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของคาร์โบแคทไอออนอยู่ 1 โครงสร้าง เป็นคาร์โบแคทไอออนที่เสถียรมาก เสถียรกว่าเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาไนเตรชันของเบนซีน ซึ่งเป็นคาร์โบแคทไอออนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) ทั้งหมดดังสมการ



ดังนั้นปฏิกิริยาไนเตรชันของทอลูอินจึงเกิดเร็วกว่าเบนซีนและเลือกเกิดในตำแหน่ง ortho และ para

ในทำนองเดียวกันและด้วยเหตุผลที่เหมือนกันว่าทำไมปฏิกิริยาไนเตรชันของทอลูอิน จึงเกิดในตำแหน่ง meta น้อยมาก (แทบจะไม่เกิดเลย) ก็จากการพิจารณาโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นในตำแหน่ง meta จะเห็นว่าเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์ไบแคทไอออนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) ทั้งหมดเสถียรน้อยกว่าตติยภูมิ ( $3^\circ$ )



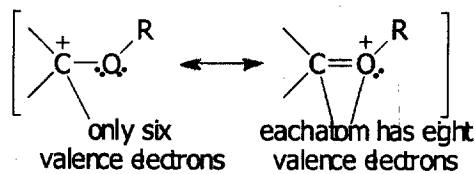
รูปที่ 4.7 แสดงระดับพลังงานของเอริเนียมไอออนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) และตติยภูมิ ( $3^\circ$ ) ที่เกิดจากปฏิกิริยาไนเตรชันของเบนซีนและทอลูอินในตำแหน่ง ortho-para และ meta



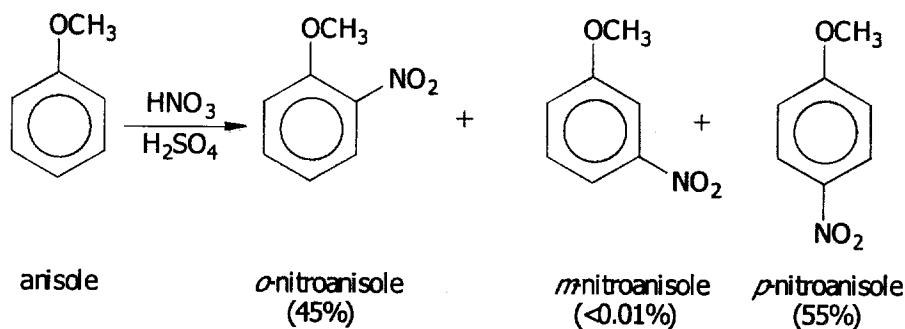
### 2.1.2 หมู่ที่เกาะอยู่แล้วมีคู่อิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะอยู่ (Substituents with Nonbonding Electrons)

#### ก. หมู่เมทอกซี (The Methoxy Group)

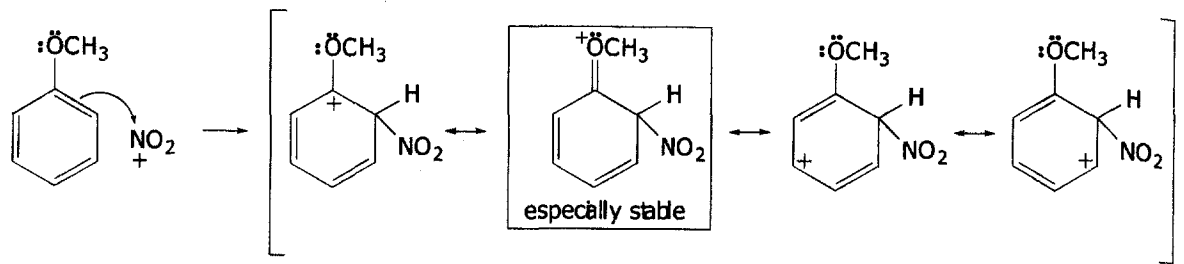
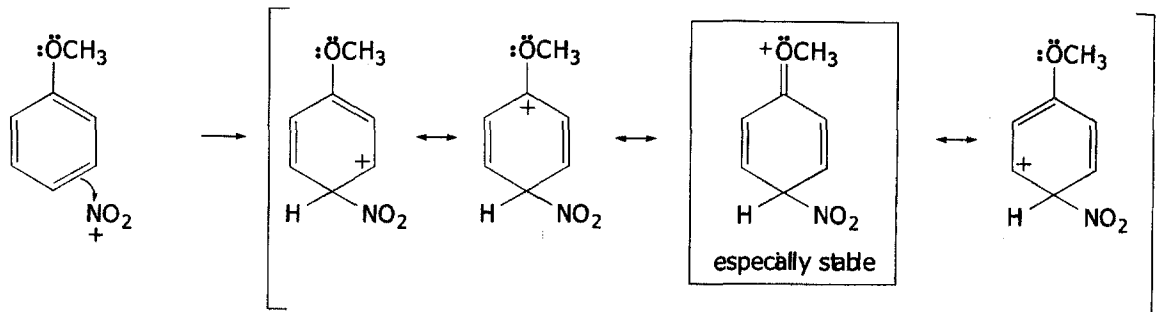
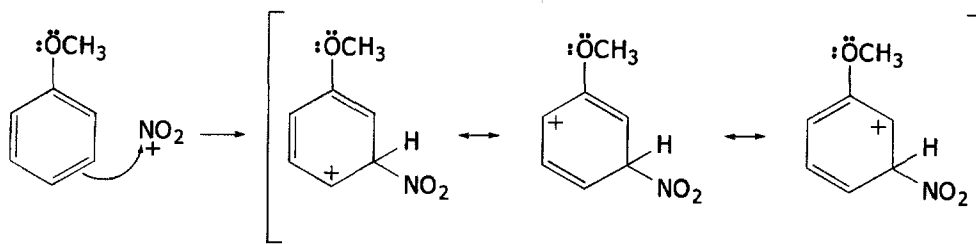
อะนิโซล (anisole) เกิดปฏิกิริยาในเทอร์ชันเร็วกว่าเบนซีนประมาณ 10,000 เท่า และเร็วกว่าทอลูอินประมาณ 400 เท่า ผลการทดลองนี้เป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากออกซิเจนเป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (strongly electronegativity group) แต่ยังสามารถให้อิเล็กตรอนมาเคลื่อนย้ายหรือกระจายประจุบวกของเอริเนียมไอออนไปยังอะตอมอื่นๆ ได้ กล่าวคือคู่อิเล็กตรอนที่ยังว่างอยู่ยังไม่เกิดพันธะ (nonbonding electrons) ของอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ถัดจากคาร์บอนแคทไอออนของเอริเนียมไอออนเสถาปิไลซ์ (stabilize) ประจุบวก โดยเกิดเรโซแนนซ์ขึ้นเป็นการเพิ่มพันธะโคเวเลนต์ และทำให้เวเลนซ์เชลล์ของแต่ละอะตอมครบแปด (octet) จึงทำให้คาร์บอนแคทไอออนของเอริเนียมไอออนมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น ดังภาพ



ดังนั้นเมื่อให้อะนิโซลทำปฏิกิริยาในเทอร์ชันจะได้ผลผลิตเป็นของผสมระหว่าง ortho และ para-anisole เป็นส่วนใหญ่ เช่นเดียวกับทอลูอิน ดังนั้นหมู่เมทอกซีของอะนิโซลจึงเป็น ortho-para directors ดังสมการ



การที่จะเข้าใจและอธิบายถึงผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยาในเทอร์ชันของอะนิโซลที่ได้ผลผลิตเป็นของผสมระหว่าง ortho และ para-anisole เป็นส่วนใหญ่ และอัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าเบนซีนประมาณ 10,000 เท่า และเร็วกว่าทอลูอิน 400 เท่า ก็ต้องศึกษาถึงกลไกของปฏิกิริยานี้ ดังสมการ

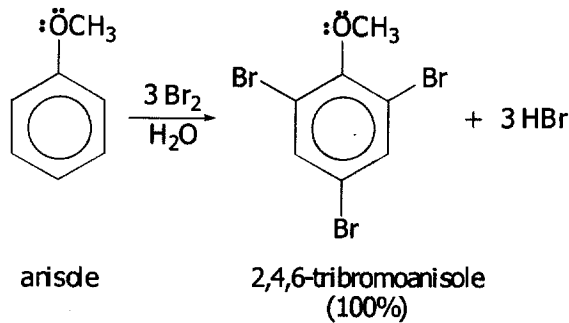
**Ortho attack****Para attack****Meta attack**

จากกลไกของปฏิกิริยาในเทอร์ชันของอะนิโซลจะเห็นว่าโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของไนโตรเนียมไอออน ( $\text{NO}_2^+$ ) เข้าที่ตำแหน่ง **ortho** และ **para** จะเกิดเอริเนียมไอออนที่ไม่เพียงแต่เป็นคาร์โบแคทไอออนชนิดตติยภูมิ ( $3^\circ$ ) เท่านั้น คู่ของอิเล็กตรอนที่ยังว่างอยู่ของอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ถัดจากคาร์โบแคทไอออนของเอริเนียมไอออนยังช่วย stabilize ประจุบวกโดยเกิดเรโซแนนซ์ขึ้นทำให้คาร์โบแคทไอออนของเอริเนียมไอออนมีความเสถียรมากขึ้นเป็นพิเศษ (especially stable) ดังรูปโครงสร้างในตารางสี่เหลี่ยมผืนผ้ารูปเล็กในสมการของกลไกปฏิกิริยานี้

สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เกิดในตำแหน่ง **meta** เกิดน้อยมาก (<0.01% แทบจะไม่เกิดเลย) จากการพิจารณาโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นในตำแหน่ง **meta** จะเห็นว่าเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์โบแคทไอออนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) ทั้งหมดเสถียรน้อยกว่าชนิดตติยภูมิ ( $3^\circ$ )

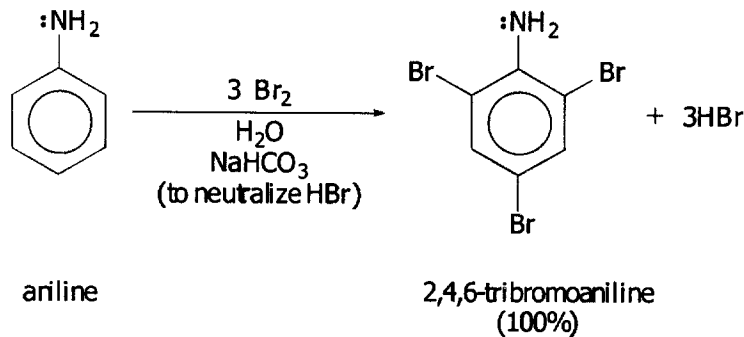
หมู่เมทอกซีของอะนิโซลเป็นหมู่ที่ทำให้เกิดความว่องไวของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก (strongly activating) ดังนั้นอะนิโซลเมื่อทำปฏิกิริยากับโบรมีนที่มากเกินพอในน้ำโดยไม่ต้องมี

ตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดแทนที่ในตำแหน่ง ortho-para คือ 2,4,6-tribromoanisole เพียงตัวเดียว (100%) ดังสมการ



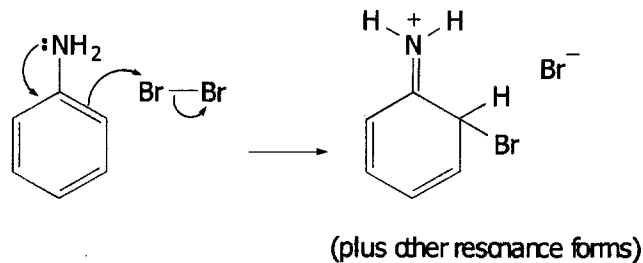
#### ข. หมู่อะมิโน (The Amino Group)

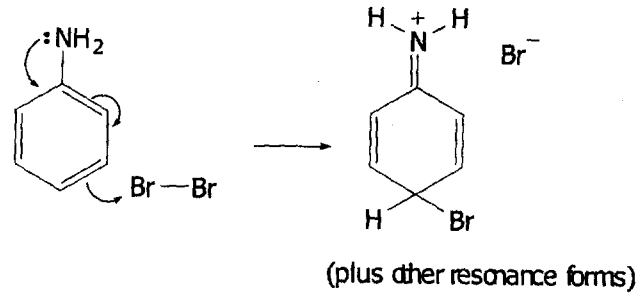
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทำนองเดียวกันกับหมู่เมทอกซีของอะนิโซลก็คือหมู่อะมิโน (The Amino Group) ในโตรเจนอะตอมมีคู่ของอิเล็กตรอนที่ยังว่างอยู่เช่นเดียวกับออกซิเจน ดังนั้นเมื่อให้อะนิลีน (aniline) ทำปฏิกิริยากับโปรมึนที่มากเกินพอในน้ำ โดยไม่ต้องมีตัวเร่งเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วมากได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแทนที่ของโบรมีนในตำแหน่ง ortho-para คือ 2,4,6-tribromoaniline เพียงตัวเดียว (100%) ดังสมการ



กลไกของปฏิกิริยาก็เกิดขึ้นในทำนองเดียวกันกับของอะนิโซล ดังนั้นจึงเขียนแบบย่อดังสมการ

#### Ortho attack

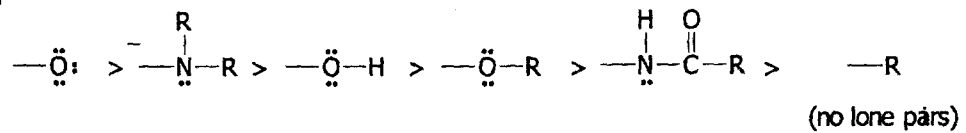


**Para attack**

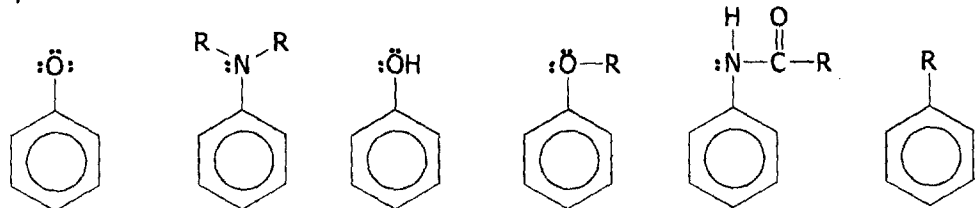
หมู่ Activating Ortho-Para Directors ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2

**ตารางที่ 4.2 Activating Ortho, Para-Directors**

Group:



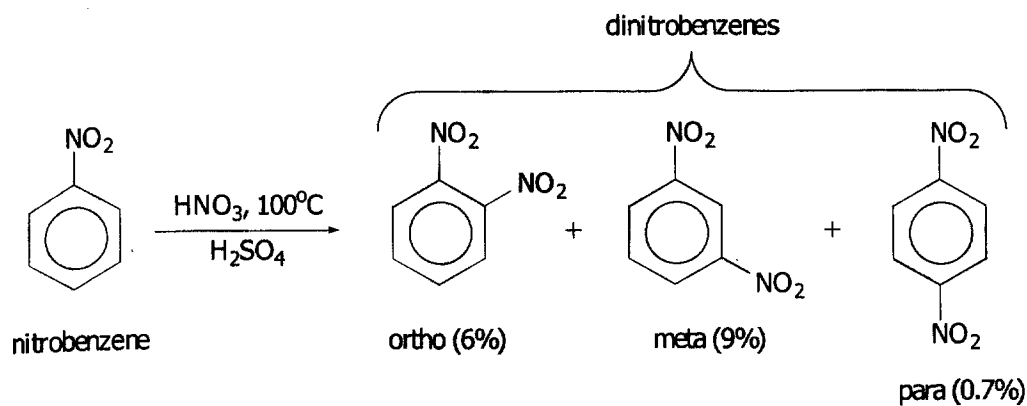
Compounds:



peroxides > anilines > phenols > phenyl ethers > anilides > alkylbenzenes

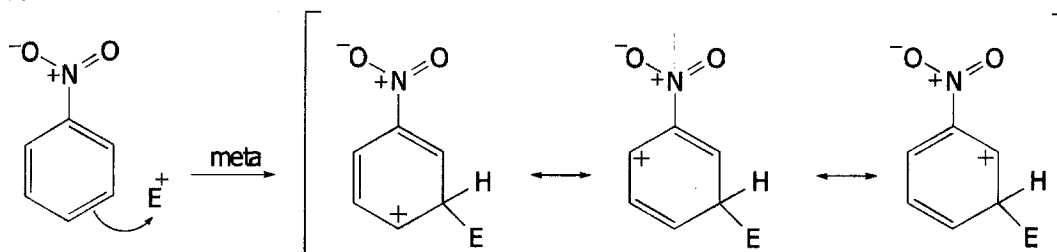
**2.2 Deactivating Groups : Meta-Directors**

เมื่อนำไนโตรเบนซีน (nitrobenzene) มาทำปฏิกิริยาไนเตรชันพบว่าปฏิกิริยาเกิดช้ากว่าเบนซีนมากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าเบนซีนถึงประมาณ 100,000 เท่า ดังนั้นปฏิกิริยาไนเตรชันของไนโตรเบนซีนต้องใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่กรดไนตริก และกรดซัลฟูริกที่เข้มข้นและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 100°C ปฏิกิริยาไนเตรชันเกิดขึ้นช้ามาก และผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็น meta-dinitrobenzene ดังนั้นหมู่ไนโตร (NO<sub>2</sub>) ของไนโตรเบนซีนจึงเป็น deactivating groups, meta-directors ดังสมการ

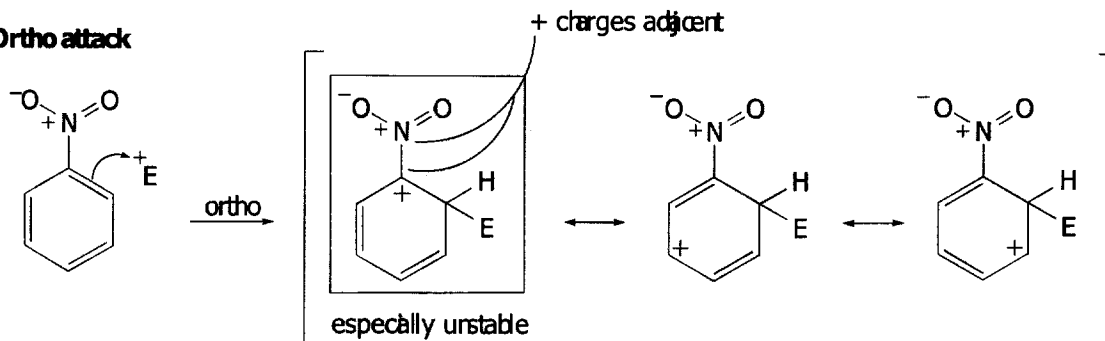


การที่จะเข้าใจและอธิบายถึงผลการทดลองที่ได้นี้ก็ต้องศึกษาถึงกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น  
ดังสมการ

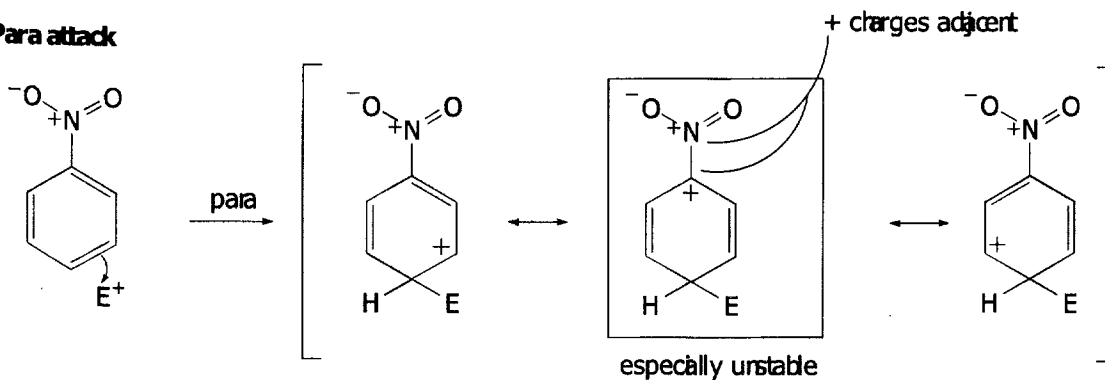
### Meta attack



### Ortho attack



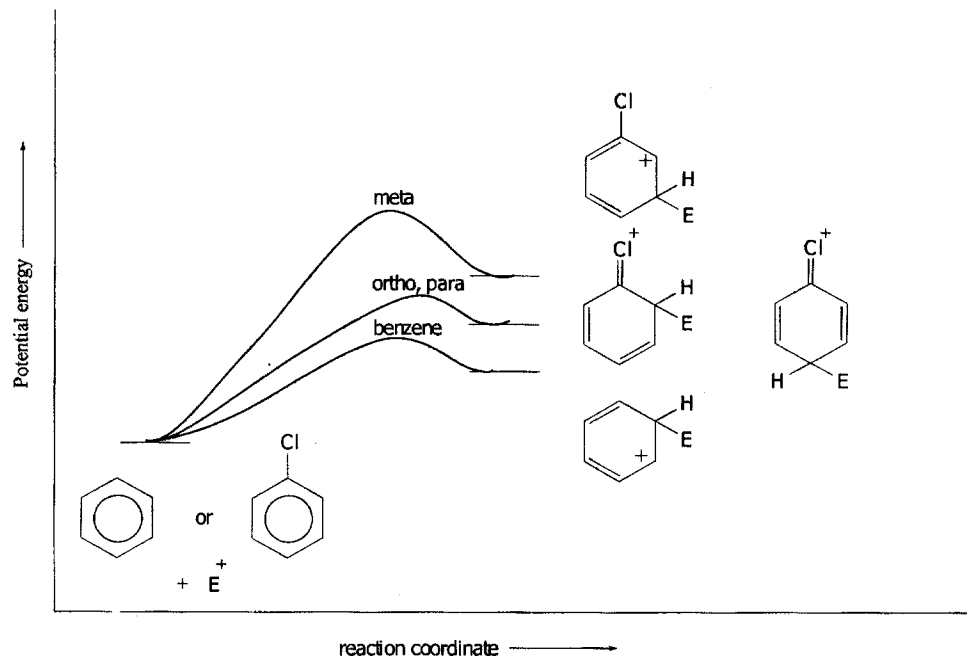
### Para attack



จากกลไกของปฏิกิริยาไนเตรชันของไนโตรเบนซีนพิจารณาจากโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ของไนโตรเนียมไอออน ( $\text{NO}_2^+$ ) เข้าที่ตำแหน่ง meta จะเกิดเอริเนียมไอออนที่ไม่เพียงแต่เป็นคาร์โบแคทไอออนชนิดทุติยภูมิ ( $2^\circ$ ) ที่ไม่ค่อยจะเสถียรมากนักแล้วหมู่ที่อยู่บนวงแหวนของเบนซีนคือหมู่ไนโตรจะมีประจุบวกอยู่ที่ไนโตรเจนอะตอมด้วย ทำให้คาร์โบแคทไอออนของเอริเนียมไอออนมีความเสถียรน้อยกว่าเบนซีน ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดช้ามากกว่าเบนซีน 100,000 เท่า และปฏิกิริยาการแทนที่ที่จะเกิดในตำแหน่ง meta นั้นคือหมู่ไนโตรเป็น deactivating groups, meta-directors

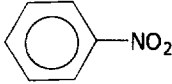
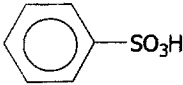
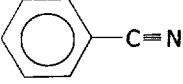
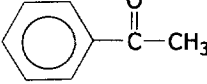
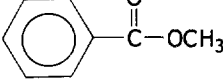
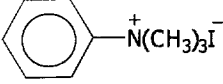
สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เกิดในตำแหน่ง ortho-para เกิดน้อยมากแทบจะไม่เกิดเลย ก็จากการพิจารณาโครงสร้างของเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นในกลไกของปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง ortho และ para จะเห็นว่าเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้ารูปเล็ก มีความไม่เสถียรเป็นอย่างมาก (especially unstable) อันเนื่องมาจากประจุบวกของคาร์โบแคทไอออนที่เกิดขึ้นอยู่ติดกับประจุบวกของอะตอมของไนโตรเจนของหมู่ไนโตร ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าประจุชนิดเดียวกันสองชนิดอยู่ใกล้กันจะเกิดความไม่เสถียรเกิดขึ้นเป็นอย่างมาก ดังนั้นปฏิกิริยาการแทนที่จึงไม่เกิดในตำแหน่ง ortho และ para

จากกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นสรุปได้ว่าหมู่ไนโตรเป็น deactivating group และเป็น meta-director



รูปที่ 4.8 แสดงระดับพลังงานของเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ ( $\text{E}^+$ ) ของเบนซีนและไนโตรเบนซีนในตำแหน่ง ortho para และ meta

ตารางที่ 4.3 สรุปรูปหมู่ต่างๆ ที่เป็น Deactivating Meta-Directors

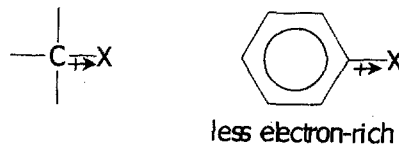
Group	Resonance Forms	Example
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]$	 nitrobenzene
$-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonic acid	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{O}-\text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{S}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{O}-\text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \quad \text{O} \end{array} \text{O}-\text{H} \right]$	 benzenesulfonic acid
$-\text{C}\equiv\text{N}:$ cyano	$\left[ \text{—C}\equiv\text{N}:\longleftrightarrow \text{—C}^+\equiv\text{N}^- \right]$	 benzonitrile
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—R} \end{array}$ ketone or aldehyde	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{—C}^+\text{—R} \end{array} \right]$	 acetophenone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—R} \end{array}$ ester	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{—C}^+\text{—O—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{—C—O}^+\text{—R} \end{array} \right]$	 methyl benzoate
$-\text{N}^+\text{R}_3$ quaternary ammonium	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	 trimethylanilinium iodide

### 2.3 หมู่ที่เกาะอยู่แล้วเป็นหมู่แฮโลเจนจัดเป็นพวก Deactivate วงแหวนของเบนซีนแต่เป็น

#### Ortho-Para Directors (Halogen Substituents : Deactivating, but Ortho-Para Directing)

ได้อธิบายถึงอิทธิพลของหมู่ต่างๆ ที่เกาะอยู่ในวงแหวนของเบนซีนแล้วมีผลต่อความว่องไว และกำหนดทิศทางตำแหน่งการเข้าแทนที่ในตำแหน่งต่างๆ ในวงแหวนของเบนซีนไปแล้ว ยังมีหมู่ที่เกาะอยู่แล้วในวงแหวนของเบนซีนอีกหมู่หนึ่งที่มีผลต่อความว่องไวและกำหนดตำแหน่งการเข้าแทนที่ของหมู่ที่สองที่แตกต่างไปจากหมู่อื่นๆ ที่ได้พูดไปแล้ว และเป็นข้อยกเว้นสำหรับหมู่นี้คือหมู่แฮโลเจน หมู่แฮโลเจนจัดเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากวงแหวนของเบนซีนจึงเป็นพวก deactivating groups ซึ่งจากที่ได้อธิบายไปแล้วเป็นหมู่ที่เป็น meta-director แต่จากผลการทดลองพบว่าหมู่แฮโลเจนเป็นพวก deactivating groups ก็จริงแต่กลับเป็น ortho-para directors ซึ่งเป็นข้อยกเว้นและแตกต่างจากหมู่อื่นที่ได้กล่าวไปแล้วดังนี้คือ

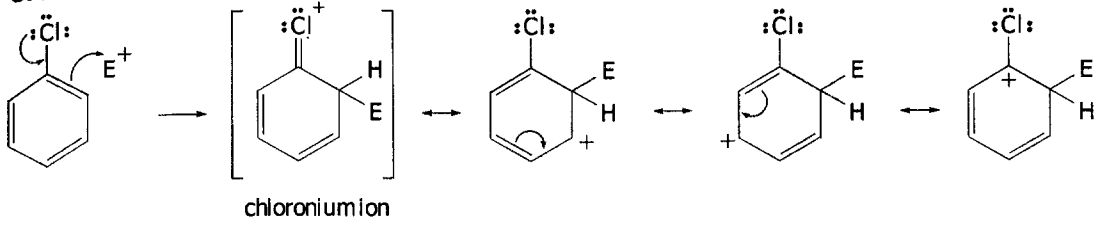
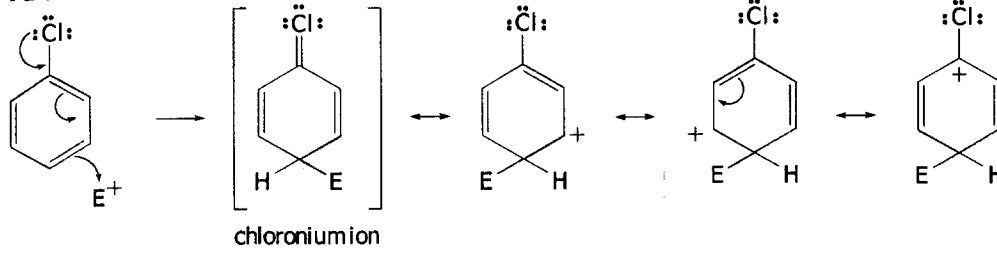
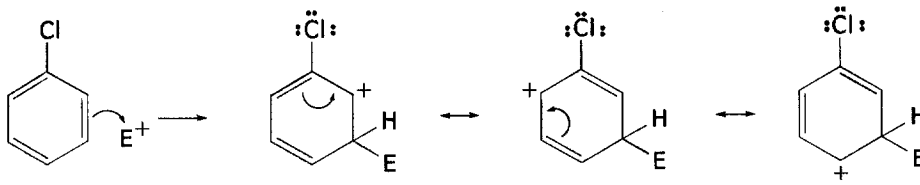
1. หมู่แฮโลเจนเป็นหมู่ที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (strongly electronegative) เกิดการดึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากอะตอมคาร์บอนผ่านพันธะซิกมาเรียกเกิด inductive withdrawal
2. หมู่แฮโลเจนมีคู่ของอิเล็กตรอนที่ว่างอยู่ (nonbonding electrons) ซึ่งสามารถให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนผ่านพันธะไพแกว่งแหวนของเบนซีนเรียกเกิด resonance donation ดังภาพ



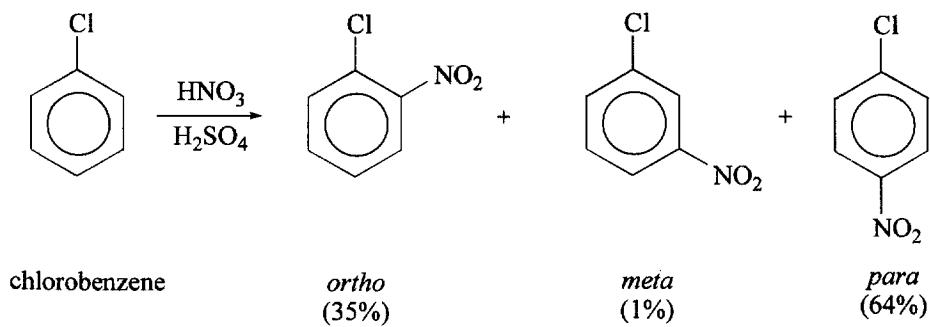
จากรูปจะเห็นว่าพันธะระหว่าง C และหมู่แฮโลเจน X เกิดมีขั้วขึ้นอย่างมาก (strongly polarized) โดยอะตอมของ C จะเป็นประจุบวกและหมู่แฮโลเจนเป็นประจุลบ การเกิดขึ้นของประจุขั้วนี้เป็นผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนถูกดึงออกจากวงแหวนของเบนซีน ทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ลดลงด้วย

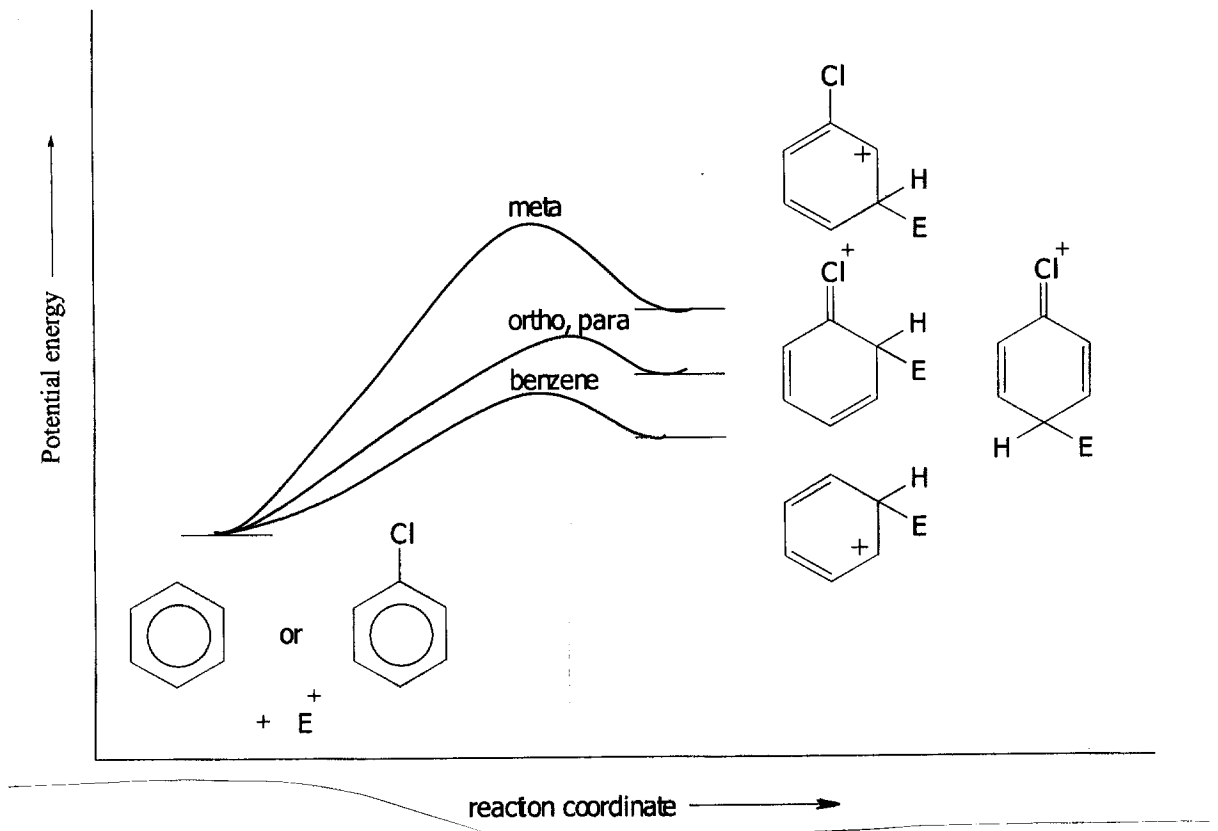
ถ้าให้อิเล็กโตรไฟล์ทำปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่ง ortho หรือ para ของแฮโลเบนซีนประจุบวกของเอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นจะเกิดที่อะตอมคาร์บอนที่มีหมู่แฮโลเจนเกาะอยู่ ดังนั้นคู่ของอิเล็กตรอนที่ว่างอยู่ของหมู่แฮโลเจนจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุบนหมู่แฮโลเจนทำให้เกิดโครงสร้างที่เรียกว่า halonium ion ขึ้น ดังโครงสร้างที่แสดงในวงเล็บปีกกา เป็นโครงสร้างที่เรียกว่าเกิด resonance stabilization ทำให้เอริเนียมไอออนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น ดังสมการ



**Ortho attack****Para attack****Meta attack**

ดังนั้นเมื่อให้คลอโรเบนซีนทำปฏิกิริยาในเทอร์ชันจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เกิดที่ตำแหน่ง ortho และ para สำหรับตำแหน่ง meta นั้นเกิดน้อยมากแทบจะไม่เกิดเลยเนื่องจากเกิดเอริเนียมไอออนที่ไม่เสถียร ไม่เกิด halonium ion สรุปก็คือหมู่เฮโลเจนเป็น deactivating groups และเป็น ortho-para directors ดังสมการ



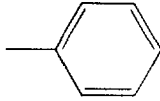


รูปที่ 4.9 แสดงระดับพลังงานของเอริเนียมไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ (+E) ของเบนซีนและคลอโรเบนซีนในตำแหน่ง ortho-para และ meta

### สรุป

อิทธิพลของหมู่ที่เกาะอยู่แล้วบนวงแหวนของเบนซีนที่มีผลต่อความว่องไวและกำหนดทิศทางตำแหน่งของอิเล็กโตรไฟล์ (+E) ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ในวงแหวนของเบนซีนได้สรุปไว้ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 Directing Effects of Substituents

$\pi$ Donors	$\sigma$ Donors	Halogens	Carbonyls	Other
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$-\text{R}$	$-\text{F}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$	$-\text{SO}_3\text{H}$
$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	(alkyl)	$-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$
$-\ddot{\text{O}}\text{R}$		$-\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	$-\text{NO}_2$
$-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	(aryl)	$-\text{I}$		$-\text{NR}_3^+$

ortho, para-directing
meta-directing

**ACTIVATING**
**DEACTIVATING**

#### 4.8 ปิโตรเลียม (Petroleum)

ปิโตรเลียมเป็นสารผสมเชิงซ้อนของสารประกอบอินทรีย์ องค์ประกอบหลักของน้ำมันปิโตรเลียมได้แก่ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นส่วนผสมที่ซับซ้อนของสารพวกอัลเคน อัลคีน ไชโคลอัลเคนและสารประกอบอะโรเมติก ที่มีทั้งสถานะแก๊ส ของเหลว และของแข็งพบอยู่ในชั้นหินใต้ผิวโลก เกิดจากการสลายของซากพืชและซากสัตว์บางชนิดเมื่อได้รับความร้อนและความดันเป็นเวลานานหลายล้านปี รวมทั้งเกิดจากการกระทำของแบคทีเรียทำให้แปรสภาพมาเป็นน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเราขุดเจาะเอาขึ้นมาใช้เป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ ในน้ำมันปิโตรเลียมมีสารเคมีนับพันชนิด ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมื่อนำน้ำมันปิโตรเลียมมากลั่นลำดับส่วน (fractional distillation) จะแยกได้ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.5

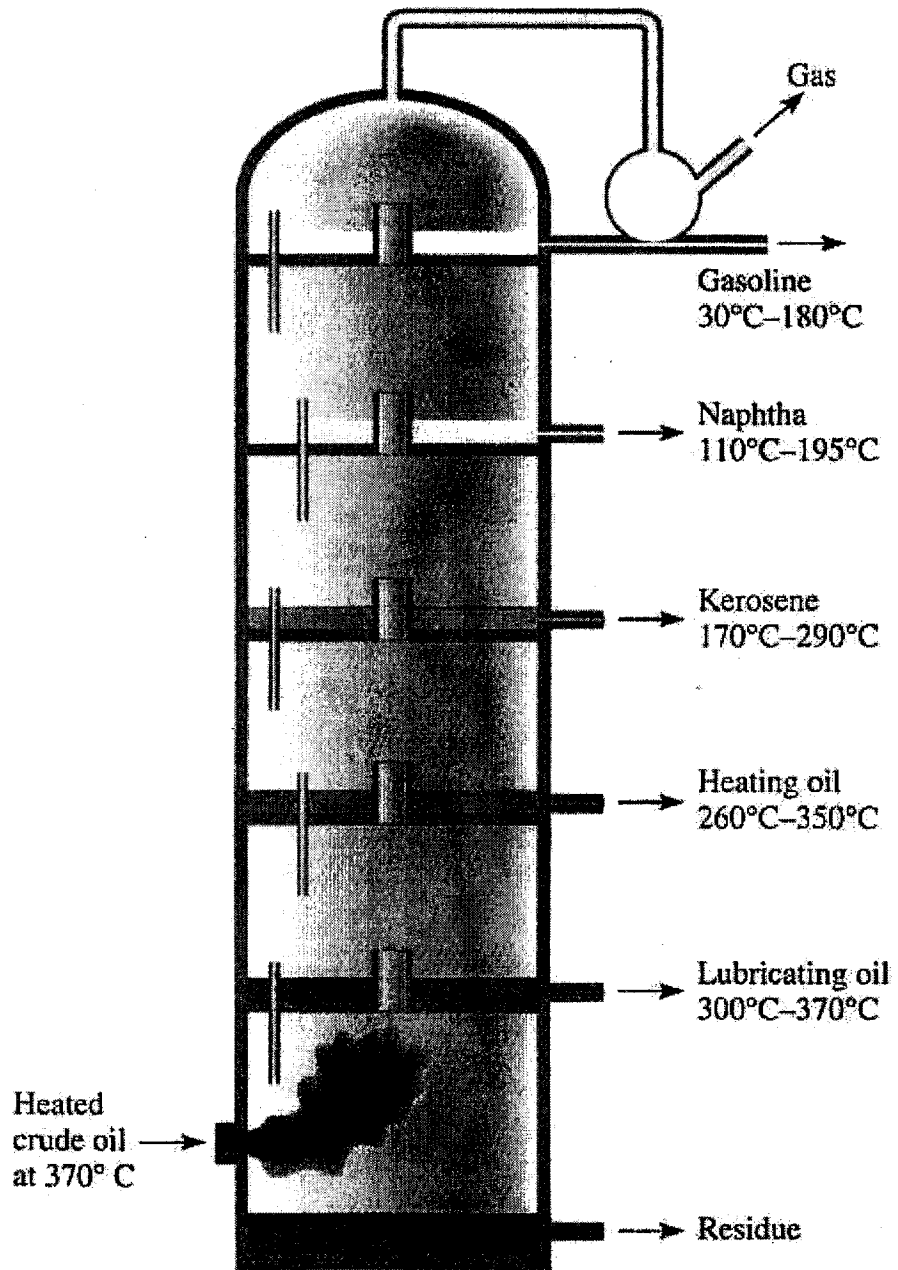
ตารางที่ 4.5 ส่วนต่าง ๆ ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันปิโตรเลียม

ชื่อส่วนต่าง ๆ	จุดเดือด (°C)	สถานะ	จำนวนอะตอมของคาร์บอนในโมเลกุล	ประโยชน์
แก๊สธรรมชาติ* (natural gas)	<40	แก๊ส	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	เป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนใช้หุงต้ม
ปิโตรเลียมอีเทอร์ (petroleum ether)	30-100	ของเหลว	C <sub>5</sub> - C <sub>7</sub>	เป็นตัวทำละลาย
น้ำมันเบนซิน** (gasoline)	40-180	ของเหลว	C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>	เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ประเภทพาหนะใหม่ภายใน
น้ำมันก๊าด (kerosene)	180-250	ของเหลว	C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบินไอพ่น และใช้จุดตะเกียง
น้ำมันดีเซล (diesel oil)	250-350	ของเหลว	C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล ส่วนที่ใช้กับเครื่องยนต์และเรือ เรียกว่า ดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งชาวบ้านเรียกว่า น้ำมันโซล่า ส่วนที่ใช้กับเครื่องยนต์ตามโรงงาน เรียกว่าดีเซลหมุนช้า ซึ่งชาวบ้านเรียกว่าน้ำมันจืด
น้ำมันเตา (furnace oil)	250-350	ของเหลว	C <sub>15</sub> - C <sub>17</sub>	เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานไฟฟ้า โรงงานอุตสาหกรรม
น้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil)	305-405	ของเหลว	C <sub>18</sub> - C <sub>25</sub>	เป็นน้ำมันหล่อลื่น
จารบี (grease)	405-515	ครึ่งเหลว ครึ่งแข็ง	C <sub>18</sub> - C <sub>22</sub>	ใช้หล่อลื่น
ไขพาราฟิน (paraffin wax)	405-514	ครึ่งเหลว ครึ่งแข็ง	C <sub>26</sub> - C <sub>38</sub>	ทำเทียนไข และขี้ผึ้งวาสลีน
แอสฟัลต์ (asphalt)	405-515	แข็ง	C <sub>38</sub> .....	ราดถนน

#### หมายเหตุ

\* องค์ประกอบส่วนใหญ่ของแก๊สธรรมชาติคือมีเทน ซึ่งไม่มีสีและไม่มีกลิ่น แต่ที่เราได้กลิ่นเวลาใช้นั้น เนื่องจากการเพิ่มสารประกอบกำมะถันเข้าไป เพื่อป้องกันอันตรายหากเกิดมีแก๊สรั่วจะได้มีกลิ่น

\*\* น้ำมันเบนซินเป็นของผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรงหรือโซ่ที่มีกิ่งสาขาแตกต่างจากเบนซิน ซึ่งเป็นสารประกอบอะโรมาติก



*A fractional distillation column for separating the components of petroleum crude oil. As the hot vapor of the crude oil moves upward, it condenses and the various components of the crude oil are separated according to their boiling points and are drawn off as shown.*

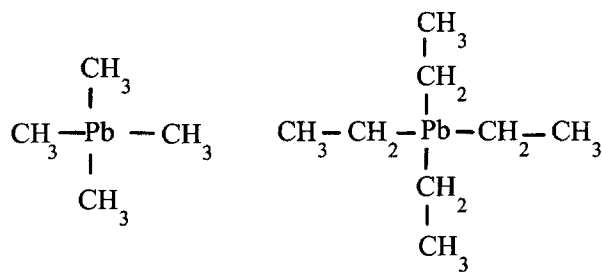
**รูปที่ 4.10** คอลัมน์การกลั่นลำดับส่วนที่ใช้ในการแยกน้ำมันปิโตรเลียม

ส่วนที่สำคัญและรู้จักกันดีที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนในการแยกน้ำมันปิโตรเลียมก็คือแก๊สโซลีน (gasoline) หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปในประเทศไทยว่า น้ำมันเบนซิน (แตกต่างจากเบนซิน  $C_6H_6$  ซึ่ง

เป็นสารประกอบพวกอะโรแมติก) แกสโซลีนเป็นสารผสมของสารพวกไฮโดรคาร์บอนที่ระเหยได้ ประกอบด้วยสารพวกอัลเคน ไฮโคลอัลเคนเป็นส่วนใหญ่และมีสารพวกอะโรแมติกไฮโดรคาร์บอนผสมอยู่จำนวนเล็กน้อย จากการที่แกสโซลีนมีสารพวกอัลเคน ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนพวกโซ่ตรงเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งไม่เหมาะที่จะใช้กับรถยนต์ เพราะจะเกิดการเผาไหม้เร็วเกินไปทำให้ลูกสูบในเครื่องยนต์ของรถเคลื่อนที่กระตุกแรงเกิดอาการที่เรียกว่า “น็อก” (knocking) หรือ “กระตุก” (pinging) ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงแก้ไข แกสโซลีน ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม โดยการเติมสารกันเครื่องยนต์กระตุกผสมลงไปในแกสโซลีน

โดยทั่วไปแล้วเราวัดแกสโซลีนกันด้วย ตัวเลขออกเทน (octane number) โดยแกสโซลีนที่มีเลขออกเทนสูงจะเกิดการเผาไหม้ช้าและทำให้ลูกสูบเครื่องยนต์เคลื่อนที่เรียบดีเป็นข้อพลึงที่ดีเหมาะที่จะใช้กับรถยนต์ ปรากฏว่าอัลเคนที่มีโซ่กิ่งแตกแขนงมาก ๆ จะมีเลขออกเทนสูงกว่าอัลเคนที่เป็นโซ่ตรงยาว สารอัลเคนที่มีโซ่กิ่งแตกแขนงมาก ๆ ประกอบด้วยคาร์บอน 8 อะตอม คือ 2, 2, 4 ไตรเมทิลเพนเทน (2, 2, 4-trimethylpentane,  $C_8H_{18}$ ) เป็นสารที่ทำงานให้ประสิทธิภาพมากที่สุดจึงจัดให้มีเลขออกเทนเป็น 100 ส่วนอัลเคนโซ่ตรงยาว เอ็นเฮปเทน (n-heptane,  $C_7H_{16}$ ) ทำงานให้ประสิทธิภาพต่ำสุดในเครื่องยนต์ จึงจัดให้มีเลขออกเทนเป็น 0 ยิ่งเลขออกเทนมีค่าสูงมากสารไฮโดรคาร์บอนนั้นก็ยิ่งจะมีประสิทธิภาพมาก สารพวกอะโรแมติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน (benzene,  $C_6H_6$ ) และทอลูอิน (toluene,  $C_7H_8$ ) จะมีค่าเลขออกเทน สูงถึง 106 และ 120

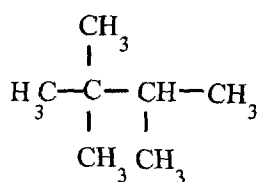
ค่าเลขออกเทนของสารพวกไฮโดรคาร์บอนสามารถปรับปรุงทำให้มีค่าเพิ่มสูงขึ้นได้โดยการเติมปริมาณจำนวนเล็กน้อยของสารที่เรียกว่า “สารกันเครื่องยนต์กระตุก” (antiknocking agents) เช่น เทตระเมทิลเลด (tetramethyllead) และเทตระเอทิลเลด (tetraethyllead)



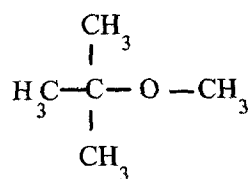
tetramethyllead

tetraethyllead

การเติมเทอร์เมทิลเลค หรือ เทตระเอทิลเลค 2-4 กรัม ต่อแกสโซลีน 3.785 ลิตร (1 แกลลอน, gallon) จะเพิ่มเลขออกเทนได้ราว 10-15 แต่เนื่องจากตะกั่วเป็นโลหะที่เป็นพิษถ้าปล่อยให้ตะกั่วออกจากท่อไอเสียรถยนต์ทั้งหลายบนท้องถนนก็จะทำให้ภาวะสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ เกิดอันตรายร้ายแรง จึงได้พยายามที่จะทำให้เลขออกเทนสูงขึ้นด้วย วิธีอื่น เช่น เพิ่มส่วนประกอบที่เป็นสารชนิดโซ่กิ่งและสารพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนให้มากขึ้น สารไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่กิ่งที่ใช้เป็นสารกันเครื่องยนต์ กระจกที่ไม่มีสารประกอบตะกั่วที่นิยมใช้ในปัจจุบันก็มี 2, 2, 3 ไตรเมทิลบิวเทน (2, 2, 3-trimethylbutane) และ methyl tert-butyl ether แต่การใช้สารที่ไม่มีสารประกอบตะกั่วนี้ทำให้น้ำมันชนิดไร้สารตะกั่วมีราคาแพงกว่าน้ำมันชนิดธรรมดาที่มีสารตะกั่ว



2, 2, 3-trimethylbutane

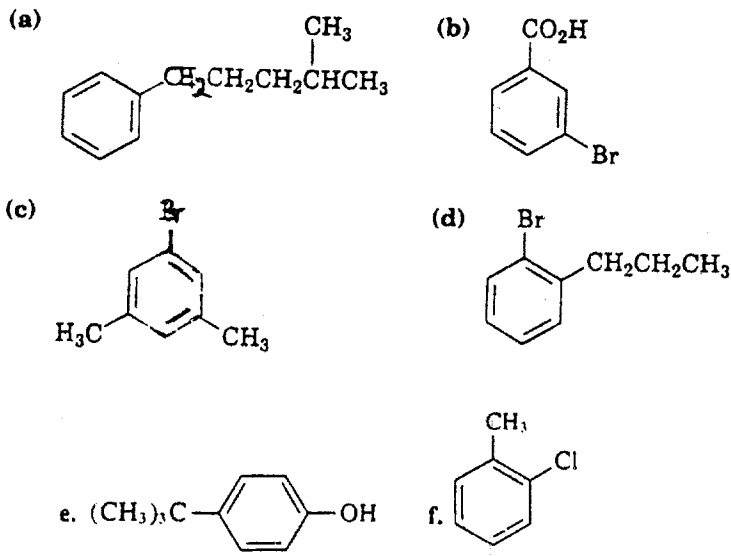


methyl tert-butyl ether



## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4

1. จงเขียนชื่อ IUPAC ของสารต่อไปนี้



2. จงเขียนโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| (a) 3-Nitrobenzoic acid          | (j) Benzyl bromide              |
| (b) p-Bromotoluene               | (k) p-Nitroaniline              |
| (c) o-Dibromobenzene             | (l) o-Xylene                    |
| (d) m-Dinitrobenzene             | (m) tert-Butylbenzene           |
| (e) 3, 5-Dinitrophenol           | (n) p-Cresol                    |
| (f) p-Nitrobenzoic acid          | (o) p-Bromoacetophenone         |
| (g) 3-Chloro-1-ethoxybenzene     | (p) 3-Phenylcyclohexanol        |
| (h) p-Chlorobenzenesulfonic acid | (q) 2-Methyl-3-phenyl-1-butanol |
| (I) Methyl p-toluenesulfonate    | (r) o-Chloroanisole             |

3. จงเขียนโครงสร้างของสารที่มีชื่อดังต่อไปนี้

- |                          |                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|
| (a) m-Bromophenol        | (d) 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) |
| (b) 1, 3, 5-Benzenetriol | (e) o-Aminobenzoic acid           |
| (c) p-Iodonitrobenzene   | (f) 3-Methyl-2-phenylhexane       |

4. จงเขียนปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาเบนซีนที่มีชื่อต่อไปนี้

- (a) Halogenation
- (b) Nitration
- (c) Sulfonation
- (d) Friedel-Crafts alkylation
- (e) Friedel-Crafts acylation

## บทที่ 5

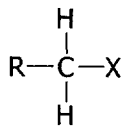
### แอลคิลเฮไลด์ (Alkyl Halides)

แอลคิลเฮไลด์เป็นสารอินทรีย์ที่มีหมู่แฮโลเจน (X อาจเป็น Cl, Br, I หรือ F) เป็นองค์ประกอบเกาะอยู่กับหมู่ของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัว หรือหมู่แอลคิล (Alkyl, R) มีสูตรทั่วไปคือ R-X ในห้องปฏิบัติการเคมีอินทรีย์และในโรงงานอุตสาหกรรม สารพวกแอลคิลเฮไลด์จะถูกใช้เป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบเคมีอินทรีย์อื่นอย่างกว้างขวาง ในบทนี้จะกล่าวถึงชนิดของแอลคิลเฮไลด์ การเรียกชื่อ สมบัติทางกายภาพ การเตรียม ปฏิกิริยา กลไกปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ และกลไกปฏิกิริยาการขจัด

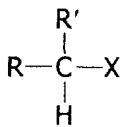
#### 5.1. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับแอลคิลเฮไลด์

แอลคิลเฮไลด์มีสูตรทั่วไปคือ R-X เป็นอนุพันธ์โมโนแฮโลเจน (monohalogen derivative) ของแอลเคน คือ มีแฮโลเจน (X อาจเป็น Cl, Br, I หรือ F) 1 อะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุล สามารถเตรียมได้จากแอลเคนโดยให้ทำปฏิกิริยาแบบฟรีเรดิคัล (free radical) กับแฮโลเจน เมื่อมีแสงหรือใช้อุณหภูมิสูง หรือเตรียมได้จากแอลคีนโดยให้ทำปฏิกิริยาการเพิ่ม (addition reaction) กับไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) และเตรียมได้จากแอลกอฮอล์โดยให้ทำปฏิกิริยากับกรดแฮโลเจน (HX) หรือกับไทโอนิลคลอไรด์ (SOCl<sub>2</sub>) หรือกับฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ (PCl<sub>3</sub>) ซึ่งจะได้กล่าวถึงรายละเอียดต่อไปในหัวข้อการเตรียม

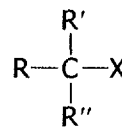
แอลคิลเฮไลด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด คือ แอลคิลเฮไลด์ชนิดปฐมภูมิ (primary, 1°) ชนิดทุติยภูมิ (secondary, 2°) และชนิดตติยภูมิ (tertiary, 3°) ซึ่งขึ้นอยู่กับอะตอมของแฮโลเจนที่เกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนมีโครงสร้างชนิดใด ตัวอย่างเช่น



ปฐมภูมิ primary, 1°



ทุติยภูมิ secondary, 2°



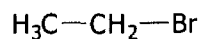
ตติยภูมิ tertiary, 3°

## 5.2. การเรียกชื่อสารประกอบแอลคิลแฮไลด์ (Nomenclature)

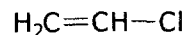
การเรียกชื่อแอลคิลแฮไลด์ ถ้าเป็นแอลคิลแฮไลด์ธรรมดาโมเลกุลเล็กๆ นิยมเรียกชื่อสามัญ โดยเรียกชื่อหมู่แอลคิลก่อนแล้วตามด้วยชื่อแฮโลเจน เช่น



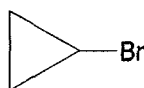
Methyl chloride



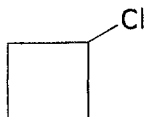
Ethyl bromide



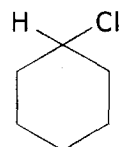
Vinylchloride



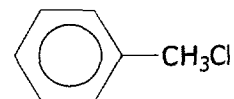
Cyclopropyl bromide



Cyclobutyl chloride



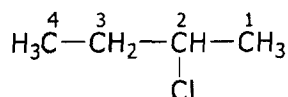
Cyclohexyl chloride



Benzyl chloride

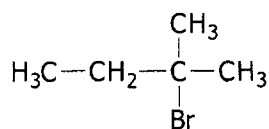
การเรียกชื่อแอลคิลแฮไลด์ตามระบบ IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry)

1. ให้เลือกโซ่หลักโดยเลือกโซ่ที่ยาวที่สุดของแอลเคนที่มีหมู่แฮโลเจนอยู่ด้วย แล้วระบุตำแหน่งของคาร์บอนที่มีหมู่แฮโลเจนเกาะอยู่ด้วยให้มีเลขน้อยที่สุด (ต่ำที่สุด) เสร็จแล้วเรียกแฮโลเจนว่าแฮโลนาหน้าแล้วตามด้วยชื่อของแอลเคนที่เป็นโซ่หลัก เช่น

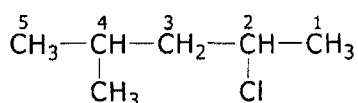


2-Chlorobutane

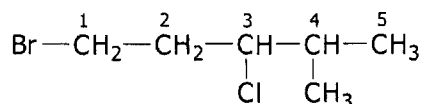
2. ในกรณีที่มีหมู่อื่นๆ เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนแอลเคนโมเลกุลมากกว่าหนึ่งหมู่ ให้เรียงลำดับเลขบอกตำแหน่งจากน้อยที่สุดไปหามากตามลำดับตัวอักษรในภาษาอังกฤษ เช่น



2-Bromo-2-methylbutane

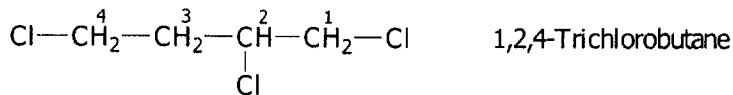
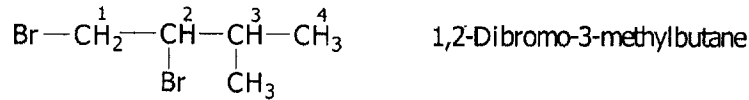


2-Chloro-4-methylpentane



1-Bromo-3-chloro-4-methylpentane

3. ถ้ามีแฮโลเจนมากกว่าหนึ่งหมู่ในโมเลกุล ให้ใช้ภาษาลาติน คือ di, tri, tetra ... นำหน้าชื่อของแฮโลเจนชนิดนั้นๆ สำหรับ 2, 3 และ 4 หมู่ที่ซ้ำกันตามลำดับตัวเลขต้องใช้ซ้ำสำหรับหมู่ที่ซ้ำกันเพียงแต่ครั้งด้วยจุดภาคและระบุตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักที่มีหมู่เหล่านี้เกาะอยู่ทุก ๆ หมู่ด้วย เช่น



### 5.3. คุณสมบัติทางกายภาพของแอลคิลแฮไลด์ (Physical properties of Alkyl halides)

สารพวกแอลคิลแฮไลด์มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าสารพวกแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน ดังนั้น จึงมีจุดเดือดสูงกว่าสารพวกแอลเคนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันสำหรับหมู่แฮโลเจนที่เกาะอยู่ในโมเลกุลของแอลคิลแฮไลด์นั้นพบว่าจุดเดือดจะสูงขึ้นเมื่อน้ำหนักอะตอมของหมู่แฮโลเจนเพิ่มขึ้นสำหรับแอลคิลแฮไลด์ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน ดังนั้นสารประกอบแอลคิลไอโอไดด์จะมีจุดเดือดสูงสุด ส่วนแอลคิลฟลูออไรด์จะมีจุดเดือดต่ำสุด

สารพวกแอลคิลแฮไลด์มีความเป็นโพลาร์ (polar) เล็กน้อย ดังนั้นจะไม่ละลายน้ำอาจเนื่องมาจากมันไม่สามารถจะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นสารเคมีอินทรีย์ เช่น เบนซีน, อีเทอร์, คลอโรฟอร์ม และปิโตรเลียมอีเทอร์ เป็นต้น นอกจากนี้สารประกอบแอลคิลแฮไลด์ที่เป็นโบรม, ไอโอโด และพวกโพลีคลอไรด์มักมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ คุณสมบัติทางกายภาพของแอลคิลแฮไลด์บางตัวแสดงไว้ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลคิลแฮไลด์

GROUP	FLUORIDE		CHLORIDE		BROMIDE		IODIDE	
	DENSITY		DENSITY		DENSITY		DENSITY	
	bp (°C)	(g mL <sup>-1</sup> )	bp (°C)	(g mL <sup>-1</sup> )	bp (°C)	(g mL <sup>-1</sup> )	bp (°C)	(g mL <sup>-1</sup> )
Methyl	-78.4	0.84 <sup>-60</sup>	-23.8	0.92 <sup>20</sup>	3.6	1.73 <sup>0</sup>	42.5	2.28 <sup>20</sup>
Ethyl	-37.7	0.72 <sup>20</sup>	13.1	0.91 <sup>15</sup>	38.4	1.46 <sup>20</sup>	72	1.95 <sup>20</sup>
Propyl	-2.5	0.78 <sup>-3</sup>	46.6	0.89 <sup>20</sup>	70.8	1.35 <sup>20</sup>	102	1.74 <sup>20</sup>
Isopropyl	-9.4	0.72 <sup>20</sup>	34	0.86 <sup>20</sup>	59.4	1.31 <sup>20</sup>	89.4	1.70 <sup>20</sup>
Butyl	32	0.78 <sup>20</sup>	78.4	0.89 <sup>20</sup>	101	1.27 <sup>20</sup>	130	1.61 <sup>20</sup>
sec-Butyl			68	0.87 <sup>20</sup>	91.2	1.26 <sup>20</sup>	120	1.60 <sup>20</sup>
Isobutyl			69	0.87 <sup>20</sup>	91	1.26 <sup>20</sup>	119	1.60 <sup>20</sup>
tert-Butyl	12	0.75 <sup>12</sup>	51	0.84 <sup>20</sup>	73.3	1.22 <sup>20</sup>	100 dec <sup>a</sup>	1.57 <sup>0</sup>
Pentyl	62	0.79 <sup>20</sup>	108.2	0.88 <sup>20</sup>	129.6	1.22 <sup>20</sup>	155 <sup>740</sup>	1.52 <sup>20</sup>
CH <sub>2</sub> =CH-	-72	0.68 <sup>26</sup>	-13.9	0.91 <sup>20</sup>	16	1.52 <sup>14</sup>	56	2.04 <sup>20</sup>
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	-3		45	0.94 <sup>20</sup>	70	1.40 <sup>20</sup>	102-103	1.84 <sup>22</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	85	1.02 <sup>20</sup>	132	1.10 <sup>20</sup>	155	1.52 <sup>20</sup>	189	1.82 <sup>20</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	120	1.02 <sup>25</sup>	179	1.10 <sup>25</sup>	201	1.44 <sup>22</sup>	93 <sup>10</sup>	1.73 <sup>25</sup>

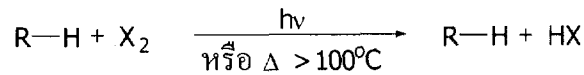
<sup>a</sup> Decompose is abbreviated as dec.

#### 5.4 การเตรียมแอลคิลแฮไลด์

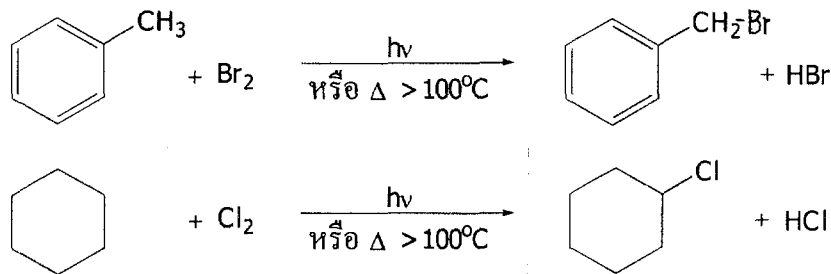
การเตรียมสารพวกแอลคิลแฮไลด์ได้กล่าวถึงไปบ้างแล้วในบทที่ 2 และบทที่ 3 เกี่ยวกับปฏิกิริยาของสารพวกแอลเคน, แอลคีน และแอลไคน์ ในบทนี้จะขอกล่าวถึงการเตรียมสารประกอบพวกแอลคิลแฮไลด์ที่สำคัญๆ โดยจะกล่าวอย่างย่อๆ เพียง 4 วิธี คือ ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันของแอลเคน ปฏิกิริยาการเพิ่มแฮโลเจนของแอลคีนและแอลไคน์ ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแฮไลด์ของแอลคีน และปฏิกิริยาการเตรียมจากแอลกอฮอล์

## 1. ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันของแอลเคน (Halogenation of Alkanes)

แอลเคนและไซโคลแอลเคนทำปฏิกิริยากับแฮโลเจน (X) เมื่อมีแสงสว่าง ( $h\nu$ ) หรือความร้อน ( $\Delta$ ) มากกว่า  $100^\circ\text{C}$  แฮโลเจนจะเข้าแทนที่ไฮโดรเจนของแอลเคนหรือไซโคลแอลเคน ดังสมการ



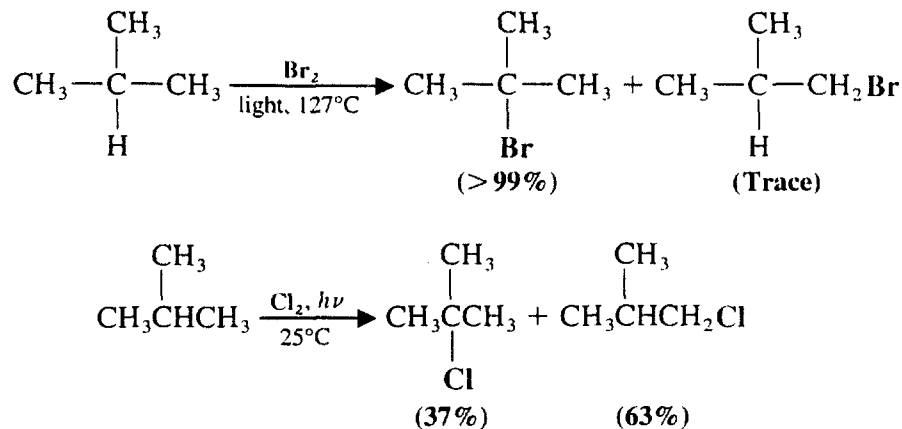
ตัวอย่างเช่น



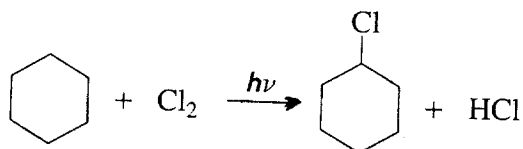
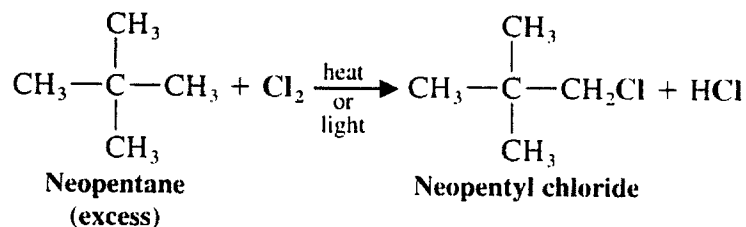
เป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบฟรีเรดิคัล (free radical) กลไกของปฏิกิริยาได้กล่าวถึงไปแล้วในบทที่ 2 การสังเคราะห์และปฏิกิริยาของแอลเคนและไซโคลแอลเคน

ข้อสังเกต

ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชันของแอลเคนนี้ ถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างโปรมีน (fromine,  $\text{Br}_2$ ) กับแอลเคน โปรมีนจะเลือกเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่โปรตอนของสารพวกแอลเคนได้ดีกว่า คลอรีน (chlorine,  $\text{Cl}_2$ ) โดยอันดับความว่องไวในการแทนที่อะตอมของไฮโดรเจนของสารพวกแอลเคนจะเป็นดังนี้คือ ตติยภูมิ (tertiary,  $3^\circ$ ) > ทูติยภูมิ (secondary,  $2^\circ$ ) > ปฐมภูมิ (primary,  $1^\circ$ ) และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะได้โปรโมแอลเคนชนิด ตติยภูมิเป็นส่วนใหญ่ ชนิดปฐมภูมิเกิดขึ้นน้อยมากแทบจะไม่เกิดขึ้น แต่ถ้าเป็นคลอรีนทำปฏิกิริยากับแอลเคนชนิดเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารผสมของตติยภูมิและปฐมภูมิ ดังตัวอย่าง



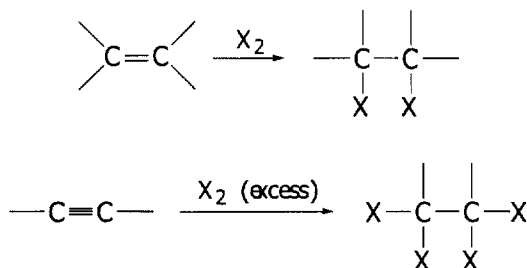
แอลเคนหรือไซโคลแอลเคนที่มีไฮโดรเจนอะตอมเหมือนกัน (ชนิดเดียวกัน) เมื่อทำปฏิกิริยากับคลอรีน เกิดผลิตภัณฑ์เพียงตัวเดียวได้ ตัวอย่างเช่น



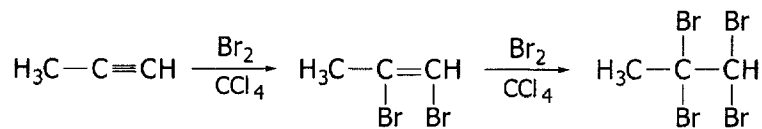
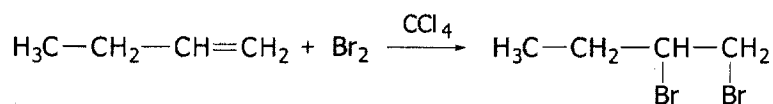
## 2. ปฏิกิริยาการเพิ่มแฮโลเจนของแอลคีนและแอลไคน์

(Addition of Halogens to Alkenes or Alkynes)

ทั้งแอลคีนและแอลไคน์ทำปฏิกิริยากับแฮโลเจนเกิดปฏิกิริยาการเพิ่ม ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น

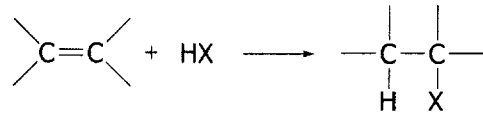




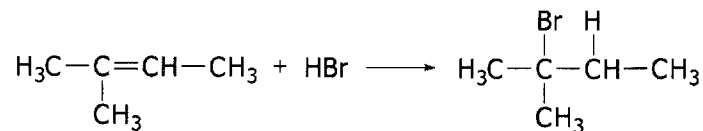
### 3. ปฏิกริยาการเพิ่มไฮโดรเจนแฮไลด์ของแอลคีน

(Addition of Hydrogen halides to Alkenes)

แอลคีนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแฮไลด์ (HX) ได้แอลคิลแฮไลด์ดังสมการ



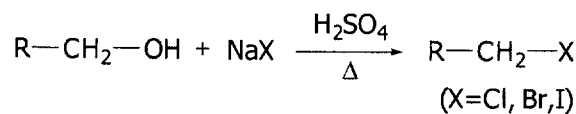
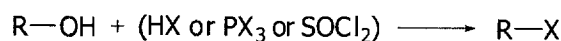
ตัวอย่างเช่น



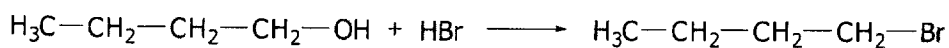
ปฏิกิริยานี้การเพิ่มไฮโดรเจนแฮไลด์ให้แก่แอลคีนที่ไม่สมมาตรจะเป็นไปตามกฎของมาร์คอฟนิคอฟ (Markovnikov's rule) คืออะตอมแฮโลเจน (ไอออนลบ) จะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนน้อยกว่า (หรือคาร์บอนที่ไม่มีไฮโดรเจน) ส่วนอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าที่คาร์บอนที่มีไฮโดรเจนมากกว่า

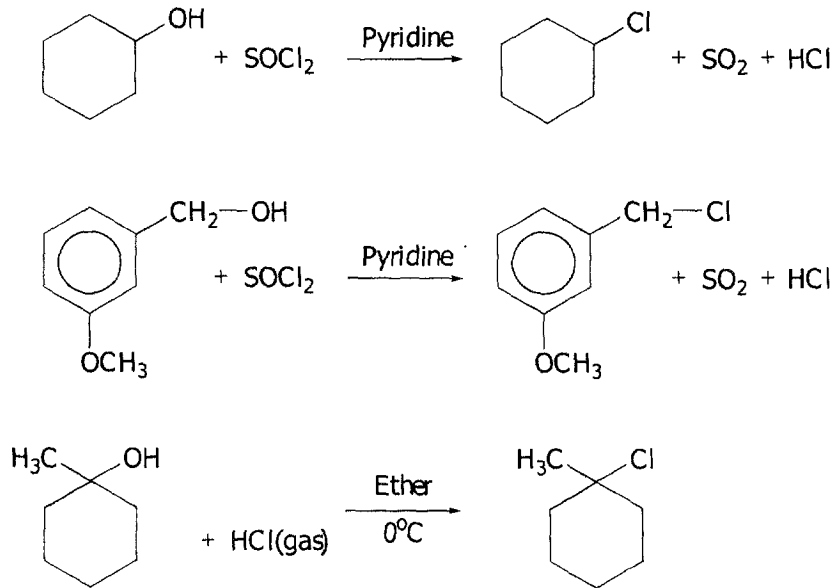
### 4. ปฏิกริยาการเตรียมจากแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดแฮโลเจน (HX), ฟอสฟอรัสไตรแฮไลด์ (PX<sub>3</sub>) หรือไทโอนิลคลอไรด์ (SOCl<sub>2</sub>) ได้แอลคิลแฮไลด์ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น





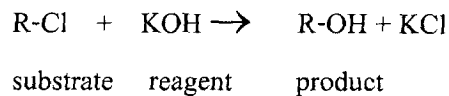
โดยทั่วไปแอลคิลแฮไลด์มักเตรียมจากแอลกอฮอล์เพราะเป็นสารที่หาง่ายราคาถูกและมีขายทั่วไป

## 5.5 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์สิ่งที่จะต้องคำนึงถึงคือประเภทลักษณะของตัวทำปฏิกิริยา (reagent) ประเภทลักษณะของการแตกพันธะ (bond cleavage) และประเภทของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น

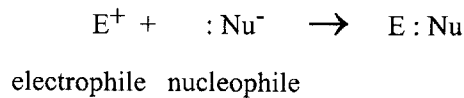
### 5.5.1 ประเภทของตัวทำปฏิกิริยา

โดยทั่วไปในการเกิดปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์เพื่อเปลี่ยนสารเคมีอินทรีย์ตัวหนึ่งให้เป็นอีกตัวหนึ่ง เราเรียกสารตั้งต้นตัวที่ถูกเปลี่ยนว่า **ซับสเตรท** (substrate) สารที่เข้าทำปฏิกิริยากับ substrate เรียกว่า **ตัวทำปฏิกิริยา** (reagent) และสารที่เกิดขึ้นว่า **ผลิตภัณฑ์** (product) เช่น

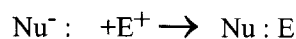


ตัวทำปฏิกิริยา (reagent) ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. **อิเล็กโทรไฟล์** (Electrophile จากภาษากรีก electron-loving) เป็นสารที่ขาดคู่อิเล็กตรอน ดังนั้นจึงต้องการอิเล็กตรอนตัวมันเองโดยทั่วไปมีประจุบวก (cations) ตัวอย่าง เช่น  $\text{H}_3\text{O}^+$  และพวกกรดลิวอิส (Lewis acid)  $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3$  สามารถสร้างพันธะใหม่ได้โดยรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ โดยอิเล็กโทรไฟล์จะรับอิเล็กตรอนหนึ่งคู่จากนิวคลีโอไฟล์เกิดผลิตภัณฑ์ดังสมการ



2. นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile จากภาษากรีก nucleus-loving) เป็นสารที่มีคู่อิเล็กตรอน ซึ่งมากรที่จะให้คู่อิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อสร้างพันธะใหม่ ตัวมันเองโดยทั่วไปมีประจุลบ (anions) มักเป็นสารพวกเบสลิวิส (Lewis base) ตัวอย่างเช่น  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $OR^-$ ,  $I^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $R-OH$  โดยนิวคลีโอไฟล์จะให้คู่อิเล็กตรอนหนึ่งคู่แก่อิเล็กโตรไฟล์เพื่อสร้างพันธะใหม่เกิดผลิตภัณฑ์ดังสมการ

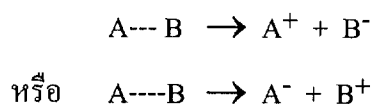


3. ฟรีเรดิคัล (Free radical) เป็นอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากเช่น  $Cl^\bullet$ ,  $Br^\bullet$  และ  $CH_3^\bullet$

### 5.5.2 ประเภทของการแตกพันธะ

สารเคมีอินทรีย์มีพันธะโคเวเลนต์ เมื่อจะเกิดปฏิกิริยาจะมีการแตกพันธะเกิดขึ้นถ้าทราบว่าพันธะแตกออกอย่างไร ก็จะเข้าใจถึงปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นได้ต่อไปการแตกพันธะแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. การแตกแบบเฮเทอโรลิติก (Heterolytic Cleavage) พันธะแตกออกโดยให้อิเล็กตรอนทั้งคู่กับ A หรือ B ส่วนที่ให้อิเล็กตรอนไปจะมีประจุบวก และส่วนที่รับอิเล็กตรอนจะมีประจุลบ ดังสมการ

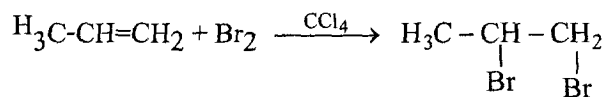


2. การแตกแบบโฮโมลิติก (Homolytic Cleavage) พันธะแตกออกโดยแบ่งอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้ร่วมกันในพันธะนั้นไปอะตอมละตัว ผลที่ได้เกิดเป็นฟรีเรดิคัล (free radical) ที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ดังสมการ

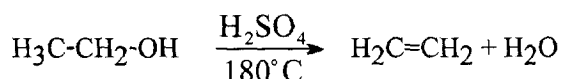
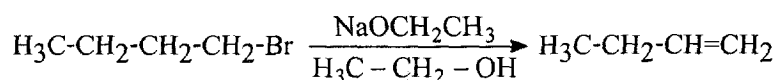


5.5.3 ประเภทของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่สำคัญของสารประกอบเคมีอินทรีย์แบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

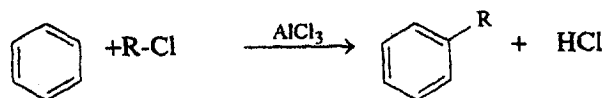
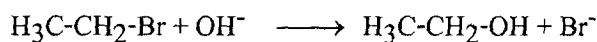
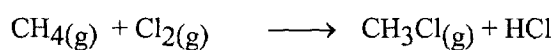
1. ปฏิกิริยาการเพิ่ม (Addition reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอะตอมหรือหมู่ของอะตอมเข้าไปที่พันธะคู่หรือพันธะสามของสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวพวกอัลคีนหรืออัลไคน์ เช่น



2. ปฏิกิริยาการขจัด (Elimination reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการขจัดอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนที่ติดกันออกไป ปฏิกิริยามี 2 ชนิด คือ ชนิดที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น



3. ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือหมู่ของอะตอมอื่น เช่น



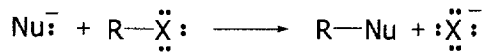
## 5.6 ปฏิกิริยาของแอลคิลแฮไลด์

จากโครงสร้างทั่วไปของสารพวกแอลคิลแฮไลด์คือ R-X พันธะระหว่างคาร์บอนกับแฮโลเจน C-X เป็นพันธะที่มีขั้ว เนื่องจากอะตอมแฮโลเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคาร์บอน ในสถานะที่เหมาะสม อะตอมแฮโลเจนในแอลคิลแฮไลด์จะแยกออกมาเป็นแฮไลด์แอนไอออน ( $\text{X}^-$ ) และถูกแทนที่ด้วยตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่มีประจุลบหรือนิวคลีโอไฟล์ เช่น  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{CN}^-$  เป็นต้น เกิดปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญ ส่วนใหญ่ 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ และปฏิกิริยาการขจัดตั้งสมการ (ซึ่งปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบนี้จะได้กล่าวถึงรายละเอียดและกลไกของปฏิกิริยาในหัวข้อต่อไป)



## 1. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution reactions)

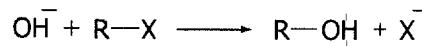
ปฏิกิริยาของแอลคิลแฮไลด์ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ใช้ในการเตรียมสารประกอบเคมีอินทรีย์ต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์, อีเทอร์, เอมีน เป็นต้น เขียนสมการทั่วไปได้ดังนี้



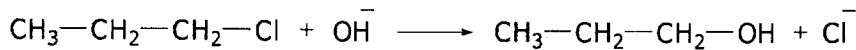
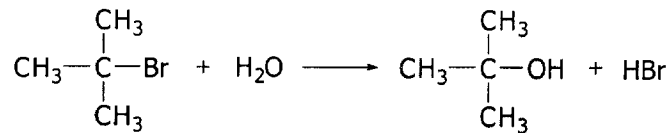
Nucleophile    Alkyl halide    Product    Halide ion

### 1.1 ปฏิกิริยาการเกิดแอลกอฮอล์

แอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ได้แอลกอฮอล์ ดังสมการ

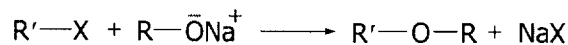


ตัวอย่างเช่น

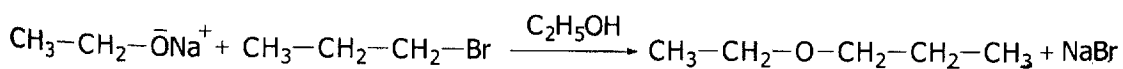
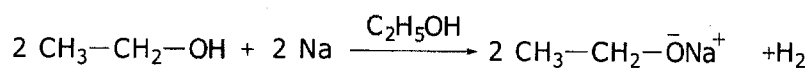


### 1.2 ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์

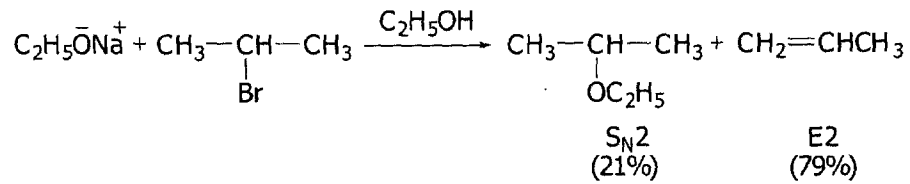
แอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับแอลคอกไซด์ไอออน ( $\text{OR}^-$ ) ได้อีเทอร์ ปฏิกิริยานี้เรียกว่าวิลเลียมสันซินธิซิส (Williamson synthesis) ซึ่งมีสองขั้นตอนดังสมการ



ตัวอย่างเช่น

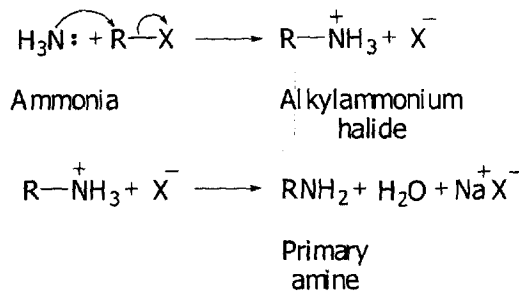


ปฏิกิริยานี้เกิดได้ดีเมื่อแอลคิลแฮไลด์เป็นชนิดปฐมภูมิ แต่ถ้าเป็นชนิดทุติยภูมิ ปฏิกิริยาจะเกิดการแข่งกันขึ้นระหว่างปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการจัด ตัวอย่างเช่น

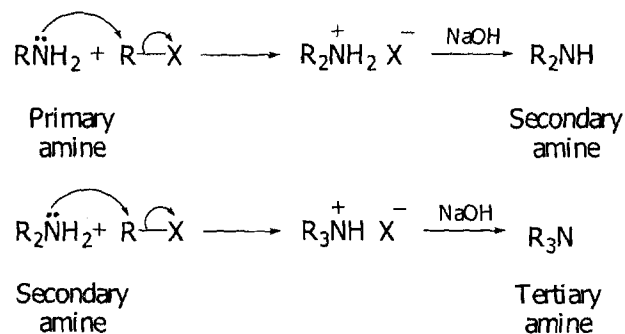


### 1.3 ปฏิกิริยาการเกิดเอมีน

แอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) ได้เกลือแอมโมเนียมซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับด่างแก่ เช่น  $\text{NaOH}$  จะได้เอมีนชนิดปฐมภูมิ (primary amine,  $\text{R-NH}_2$ ) ดังสมการ

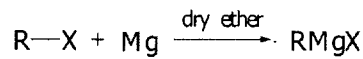


เอมีนชนิดปฐมภูมิทำปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ได้เอมีนทุติยภูมิ (secondary amine,  $\text{R}_2\text{NH}$ ), เอมีนชนิดทุติยภูมิทำปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์จะได้เอมีนชนิดตติยภูมิ (tertiary amine,  $\text{R}_3\text{N}$ ) และเอมีนชนิดตติยภูมิทำปฏิกิริยากับอัลคิลแฮไลด์จะได้เกลือแอมโมเนียมชนิดควอเทอร์นารี (quaternary ammonium salt,  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ) ดังสมการ

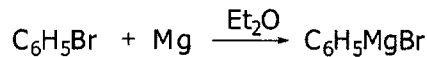
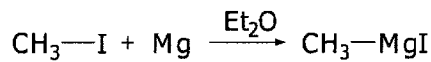


### 1.4 ปฏิกิริยาการเกิดตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนวาร์” (Grignard reagent)

แอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับโลหะแมกนีเซียมในตัวทำละลายไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether) หรือเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran THF) ที่ปราศจากน้ำ จะได้สารประกอบ organometallic ที่เรียกว่า ตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนอาร์” (Grignard reagent) มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{RMgX}$  ดังสมการ

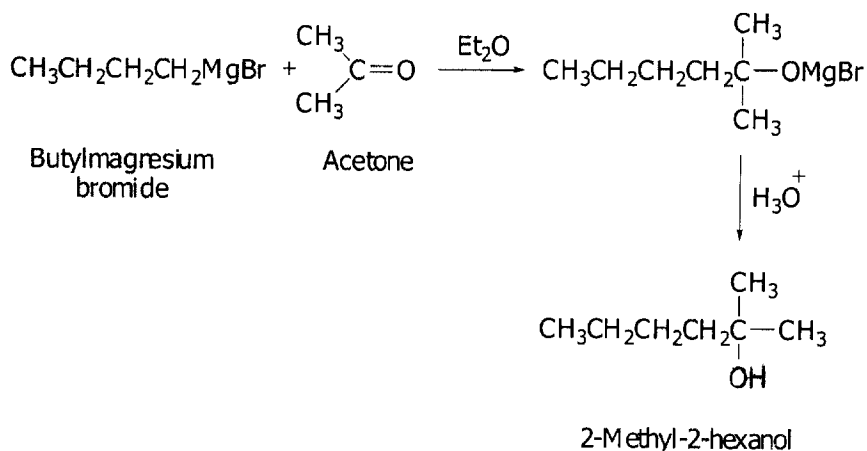
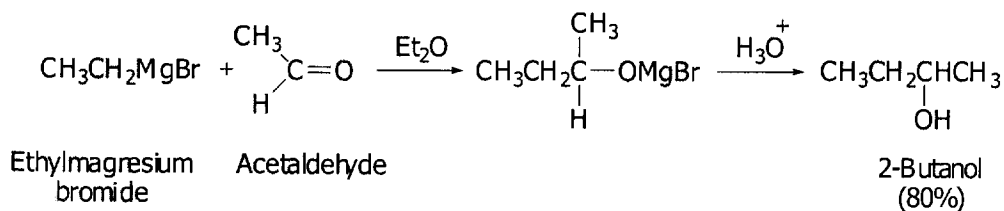
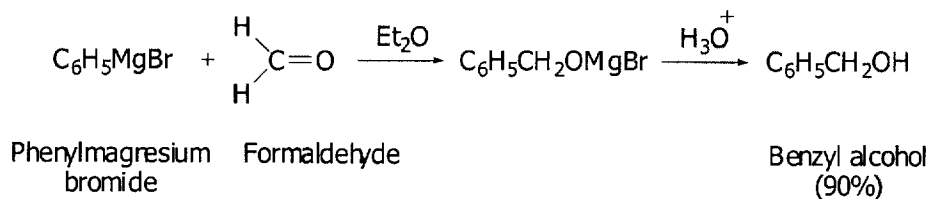


ตัวอย่างเช่น



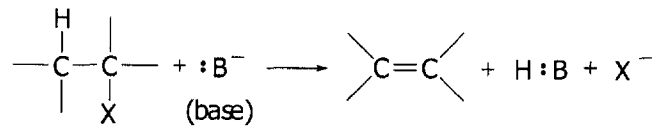
ตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนอาร์” ( $\text{R}^\delta\text{-Mg}^{\delta+}\text{X}$ ) หมู่ R มีคุณสมบัติเป็นตัวนิวคลีโอไฟล์ ทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวกคาร์บอนิลใช้ในการเตรียมสารประกอบอื่นๆ ได้เป็นจำนวนมาก (ซึ่งรายละเอียดจะได้กล่าวถึงในหัวข้อสารประกอบคาร์บอนิล)

ตัวอย่างเช่น

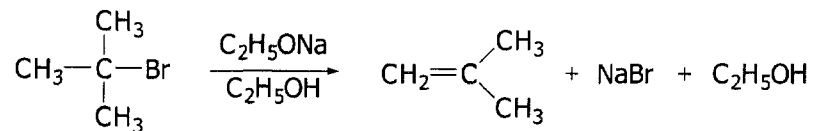
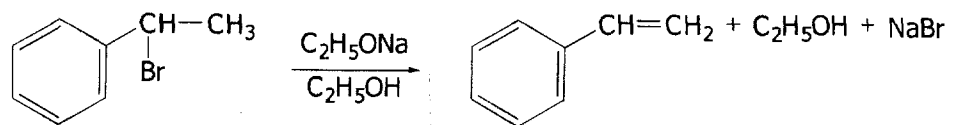


## 2. ปฏิกริยาการขจัด

ปฏิกิริยาที่สำคัญอีกแบบหนึ่งของสารพวกแอลคิลแฮไลด์ก็คือ ปฏิกริยาการขจัด โดยเมื่อให้สารพวกแอลคิลแฮไลด์ทำปฏิกิริยากับด่างแก่ (strong base) จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดเอาไฮโดรเจนและแฮโลเจนอะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนที่ติดกันออกไปจากโมเลกุล จะได้สารพวกแอลคีนเกิดขึ้นดังสมการ



ตัวอย่างเช่น





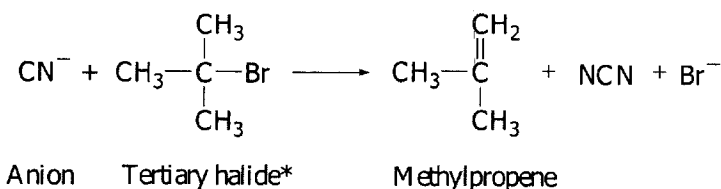
## 5.7 กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic substitution reaction mechanisms)

ขีดจำกัดหรือขอบเขตของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่สำคัญมากนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างหมู่แอลคิล (alkyl group, R) ในโมเลกุลของแอลคิลแฮไลด์ และโดยทั่วไปขีดจำกัดนี้ จะเกิดขึ้นเมื่อนิวคลีโอไฟล์ที่มีประจุลบ (anions) หรือเป็นด่างแก่ (strong base) ดังตัวอย่างต่อไปนี้

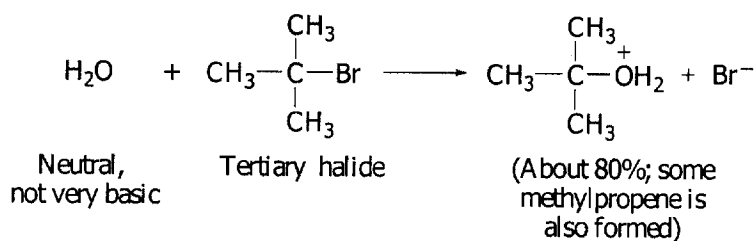
เมื่อนิวคลีโอไฟล์มีประจุลบ เช่น  $\text{CN}^-$  ทำปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ชนิดปฐมภูมิ (primary halide) จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แต่ถ้าทำปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ชนิดตติยภูมิ (tertiary halide) จะเกิดปฏิกิริยาการจัด ดังสมการ



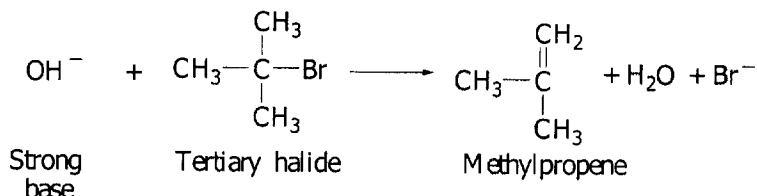
but



และอีกตัวอย่างหนึ่งเมื่อแอลคิลแฮไลด์ชนิดตติยภูมิทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น  $\text{H}_2\text{O}$  จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แต่ถ้าทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นด่างแก่ เช่น  $\text{OH}^-$  จะเกิดปฏิกิริยาการจัด ดังสมการ



but

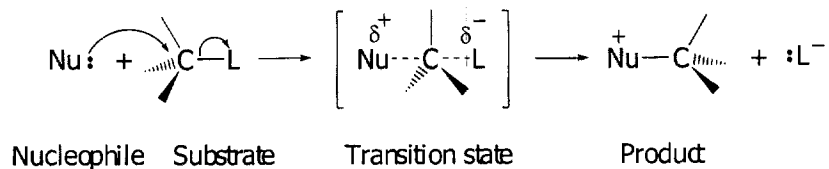


การที่จะเข้าใจและอธิบายถึงความแตกต่างที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาของแอลคิลแฮไลด์กับนิวคลีโอไฟล์ แสดงในตัวอย่างข้างต้นได้นั้น จะต้องเข้าใจถึงกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาการจัดด้วยนิวคลีโอไฟล์ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์นั้น โดยทั่วไปมีกลไกของปฏิกิริยาอยู่ 2 แบบคือ กลไกของปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  และแบบ  $S_N2$

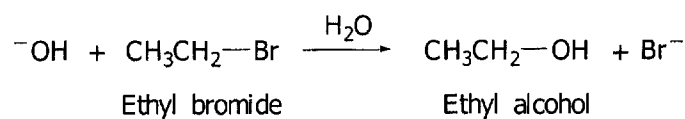
## 1. กลไกปฏิกิริยาแบบ $S_N2$ (The $S_N2$ Mechanism)

สารประกอบพวกแอลคิลแฮไลด์ส่วนมากจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยกลไกของปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  (Substitution-Nucleophilic-Bimolecular) คือเป็นกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ซึ่งขึ้นอยู่กับการชนกันของ 2 โมเลกุล (bimolecular) คือตัวนิวคลีโอไฟล์และตัวซับสเตรท (substrate) ซึ่งมีความสำคัญและเกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยาโดยตรง ปฏิกิริยาเช่นนี้เรียกว่าปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) ดังสมการ



ลักษณะที่สำคัญของกลไกปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  มีดังต่อไปนี้

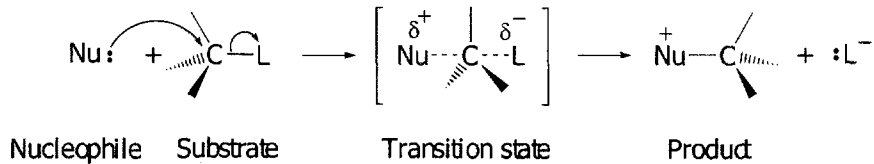
1.1. อัตราการเกิดของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นทั้งของตัวนิวคลีโอไฟล์และซับสเตรท ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของ  $\text{OH}^-$  (hydroxide ion) กับ ethyl bromide ดังสมการ



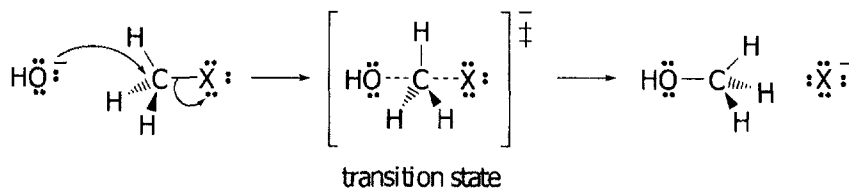
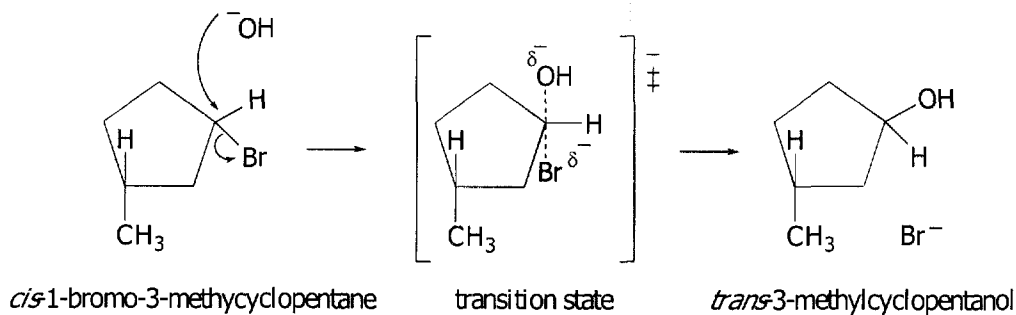
กลไกของปฏิกิริยานี้เป็นแบบ  $S_N2$  คือ ถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของเบส ( $\text{OH}^-$ ) เป็นสองเท่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่จะเพิ่มเป็นสองเท่า ในทำนองเดียวกันถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของ ethyl bromide เป็นสองเท่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่จะเพิ่มเป็นสองเท่าเช่นกัน (ซึ่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  นี้จะแตกต่างและไม่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป)

1.2. กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>2 ทุกๆ ปฏิกิริยาจะเกิดการแทนที่ที่มีคอนฟิกูเรชันเป็นแบบอินเวอร์ชัน (inversion of configuration)

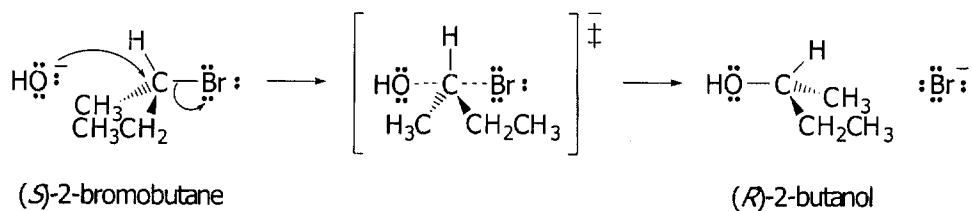
กล่าวคือ ตัวนิวคลีโอไฟล์ จะเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับหมู่อำลา (leaving group) ที่จะหลุดออกไปทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีคอนฟิกูเรชัน (configuration isomer เป็นสารต่างชนิดที่มีทั้งสูตรโมเลกุล และสูตรโครงสร้างเหมือนกัน แต่การจัดตัวของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมต่างกัน ซึ่งได้กล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อสเตอริโอเคมี) เป็นแบบตรงกันข้าม (inversion of configuration) กับสารตั้งต้น ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น



Inversion of configuration in the S<sub>N</sub>2 reaction



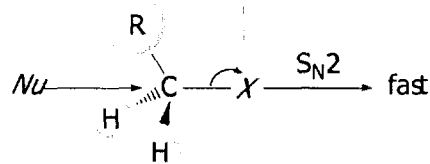
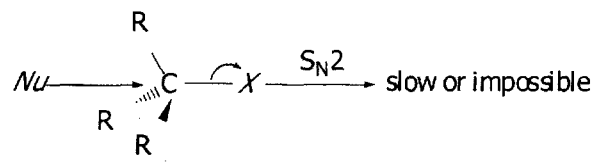
จากตัวอย่างจะเห็นว่า OH<sup>-</sup> จะเข้าทำปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดพันธะใหม่ในทิศทางตรงกันข้ามกับหมู่อำลา (Br) ทำให้หมู่ที่เกาะอยู่กับอะตอมคาร์บอนแบบ sp<sup>3</sup> ในโมเลกุลของ (*R*)-2-Bromobutane

เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่เกาะอยู่ในทิศทางตรงกันข้าม ได้ผลิตภัณฑ์เป็น (*S*)-2-Butanol (คล้ายกับ  
 รมที่เมื่อถูกลมพัดอย่างแรงก้านร่มและใบก็จะลู่ไปในทิศทางตรงกันข้าม ดังแสดงในภาพ)



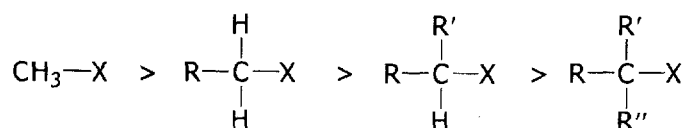
1.3. ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วที่สุดเมื่อหมู่แอลคิลของสารตั้งต้น (alkyl group of the substrate) เป็นเมทิล (methyl) หรือเป็นชนิดปฐมภูมิ (primary) และจะเกิดช้าที่สุดเมื่อเป็นชนิดตติยภูมิ (tertiary) จะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วหรือช้าขึ้นกับขนาดของหมู่แอลคิล ถ้าหมู่แอลคิลมี กิ่งก้านมากจะมีอิทธิพลทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงเรียก “อิทธิพลสเตอริก” (steric effect) เพราะ การที่มีหมู่แอลคิลที่มีกิ่งก้านอยู่ใกล้กับตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาจะกีดขวางวงนิวคลีโอไฟล์ที่จะเข้าทำ ปฏิกิริยาทางด้านหลังของหมู่แอลคิล (X) เพื่อแทนที่หมู่ไฮโดรเจน (X) ดังแสดงในรูปที่ 5.1

รูปที่ 5.1

Primary halide  
(rear side not crowded)Tertiary halide  
(rear side not crowded)

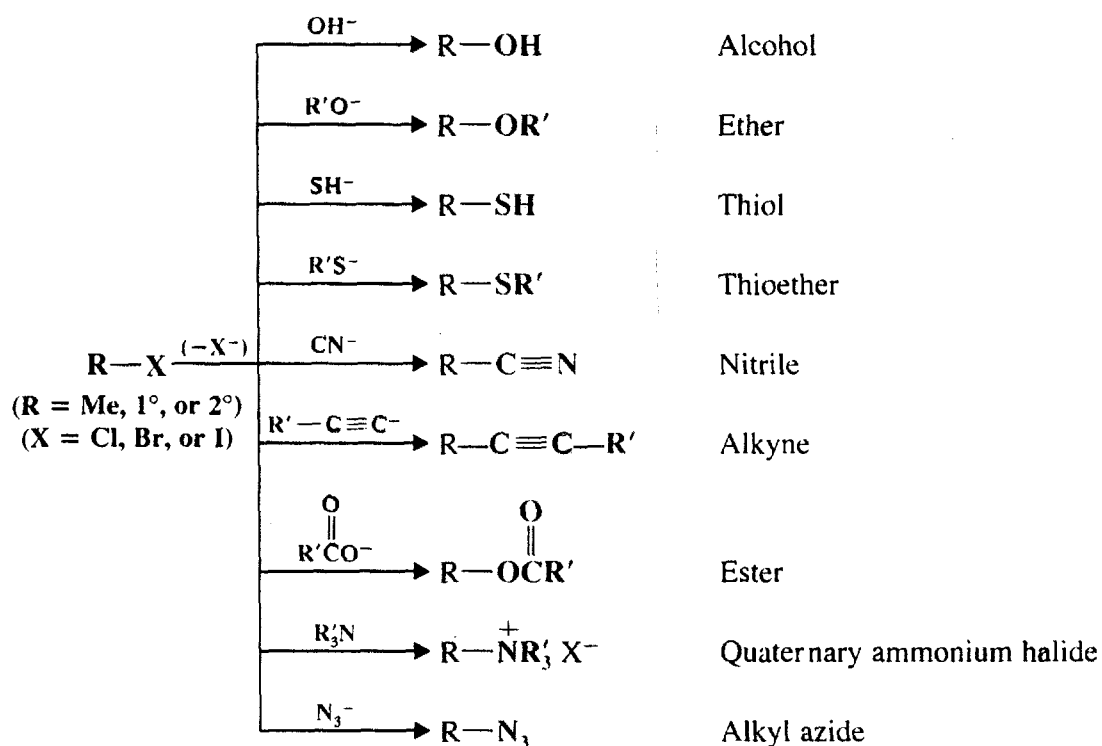
ดังนั้นในปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปตามลำดับของหมู่แอลคิล ดัง  
 นี้

$CH_3X >$  ปฐมภูมิ (primary)  $>$  ทุติยภูมิ (secondary)  $>$  ตติยภูมิ (tertiary)



ปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  นี้ มีประโยชน์อย่างมากในการสังเคราะห์สารเคมีอินทรีย์ (organic synthesis) ใช้ในการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันนัลของสารเคมีอินทรีย์จากหมู่หนึ่งไปเป็นอีกหมู่หนึ่งที่แตกต่างกันขบวนการอันนี้เราเรียกว่า การเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันนัล (functional group transformation or functional group interconversion) ดังแสดงในรูปที่ 5.2

รูปที่ 5.2

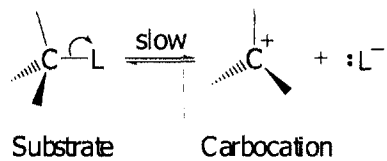


## 2. กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>1 (The S<sub>N</sub>1 Mechanism)

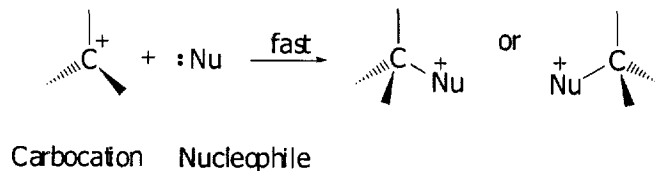
S<sub>N</sub>1 (Substitution-Nucleophilic-Unimolecular) เป็นกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวเข้าทำปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว จากการศึกษา กลไกของปฏิกิริยาประเภทนี้ พบว่าขั้นช้า (slow step) หรือขั้นกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) จะเป็นปฏิกิริยาของหนึ่งโมเลกุล (unimolecular process) เท่านั้นที่เกี่ยวข้องคือตัวซับสเตรท (substrate) จะไม่ขึ้นอยู่กับตัวนิวคลีโอไฟล์เลย ปฏิกิริยาเช่นนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction)

กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S<sub>N</sub>1 มี 2 ขั้นตอน ดังนี้คือ

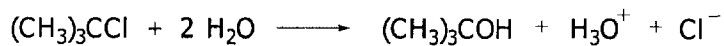
ขั้นตอนที่ 1 จะเกิดการแตกตัวของซับสเตรทคือ แอลคิลแฮไลด์ออกเป็นคาร์โบแคทไอออน (Carbocation) และแฮไลด์ไอออนหรือหมู่ฮาลา (L<sup>-</sup>) ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เกิดขึ้นช้า ดังสมการ



ขั้นตอนที่ 2 คาร์โบแคทไอออนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ในขั้นตอนต่อไป ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เกิดผลิตภัณฑ์ดังสมการ

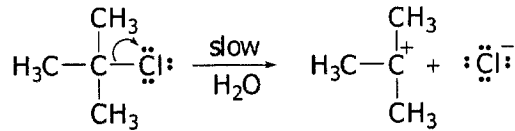


ตัวอย่างเช่น



กลไกของปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1

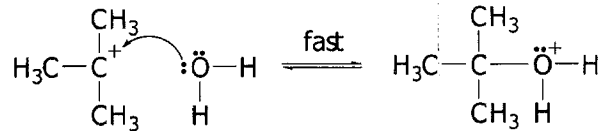
## ขั้นตอนที่ 1



Aided by the polar solvent a chlorine departs with the electron pair that bonded it to the carbon.

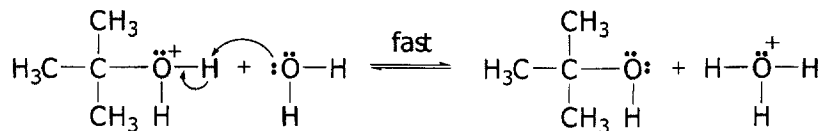
This slow step produces the relatively stable 3° carbocation and a chloride ion. Although not shown here, the ions are solvated (and stabilized) by water molecules.

## ขั้นตอนที่ 2



A water molecule acting as a Lewis base donates an electron pair to the carbocation (a Lewis acid). This gives the cationic carbon eight electrons.

The product is a *tert*butyl oxonium ion (or protonated *tert*butyl alcohol).



A water molecule acting as a Bronsted base accepts a proton from the *tert*butyloxonium ion.

The products are *tert*butyl alcohol and a hydronium ion.

ลักษณะที่สำคัญของกลไกปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1 มีดังต่อไปนี้

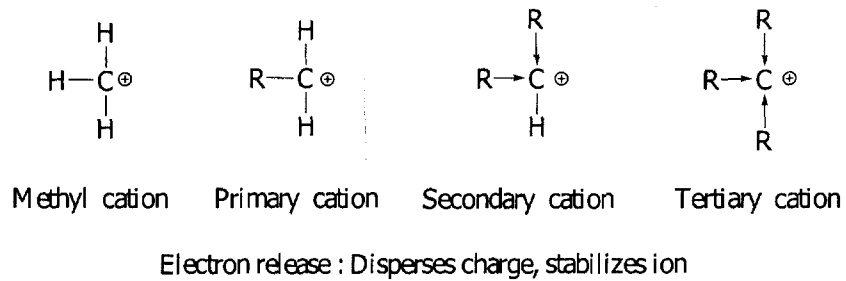
1. อัตราเร็วของปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวนิวคลีโอไฟล์ จากกลไกปฏิกิริยา S<sub>N</sub>1 ในขั้นตอนที่ 1 เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) ของปฏิกิริยา ซึ่งเกี่ยวข้องกับ การแตกตัวของซัลสเตอร์ท คือ แอลคิลแฮไลด์แตกตัวออกเกิดเป็นคาร์โบแคทไอออนเท่านั้น

ไม่มีนิวคลีโอไฟล์เข้ามาเกี่ยวข้องเลย ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงขึ้นกับความเข้มข้นของซับสเตรทเท่านั้น ไม่ขึ้นกับนิวคลีโอไฟล์

2. ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วที่สุดเมื่อหมู่แอลคิลของสารตั้งต้น (alkyl group of the substrate) เป็นชนิดตติยภูมิ (tertiary,  $3^\circ$ ) และจะเกิดช้าที่สุดเมื่อเป็นชนิดปฐมภูมิ (primary,  $1^\circ$ )

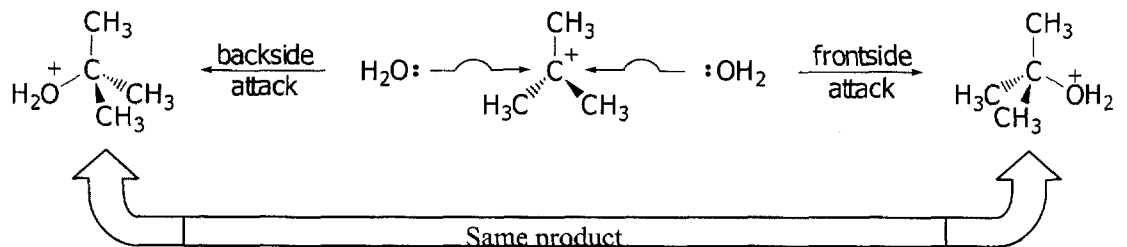
เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  ขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดคาร์โบแคตไอออน และส่วนใหญ่จะพบว่าอัตราการเกิดคาร์โบแคตไอออนขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของคาร์โบแคตไอออน (carbocation stability) ที่เกิดขึ้นนั้น เสถียรภาพของคาร์โบแคตไอออนเป็นไปตามลำดับนี้  $\text{tertiary, } 3^\circ > \text{secondary, } 2^\circ > \text{primary, } 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$  นั่นคือ ยิ่งคาร์โบแคตไอออนเกิดได้ง่ายเท่าใดอัตราเร็วของปฏิกิริยา  $S_N1$  ก็จะเกิดได้เร็วเท่านั้น

รูปที่ 5.3 โครงสร้างทั่วไปของคาร์โบแคตไอออนชนิดต่างๆ



3. สเตอริโอเคมีของกลไกปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  (The Stereochemistry of  $S_N1$  Reaction)

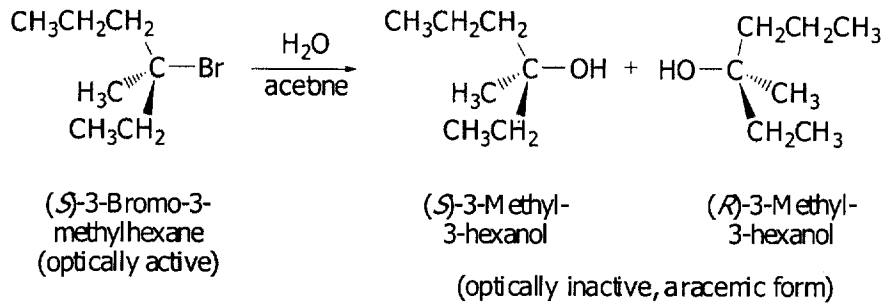
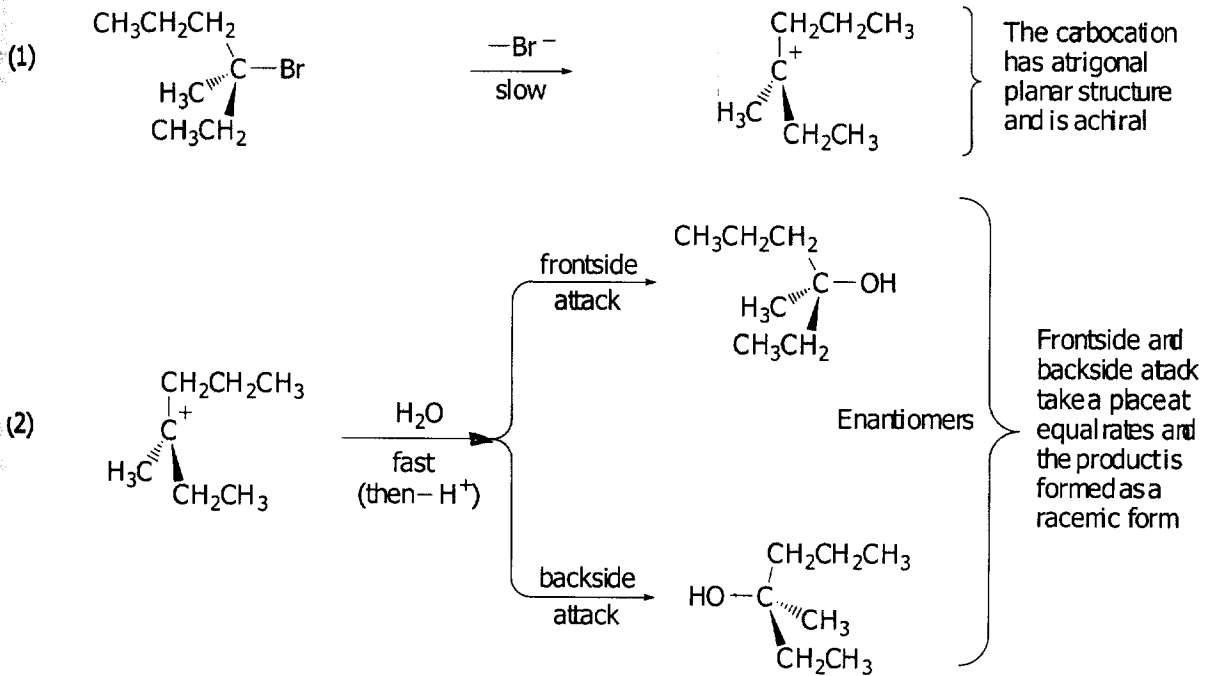
จากกลไกของปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  ในขั้นตอนที่ 1 เกิดการแตกตัวของแอลคิลแฮไลด์เกิดคาร์โบแคตไอออนขึ้น ซึ่งโครงสร้างของคาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างเป็นแบบรูปทรงสามเหลี่ยมที่เป็นระนาบแบนราบ (trigonal planar structure) ดังนั้นเมื่อทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ต่อไปในขั้นตอนที่ 2 นิวคลีโอไฟล์ สามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยาในทิศทางทางด้านหน้า (ข้างบน) หรือทางด้านหลัง (ข้างล่าง) ของคาร์โบแคตไอออน ดังสมการ



ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารผสมเรซิมิก (racemic mixture) (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมได้ในหัวข้อ สเตอริโอเคมี)

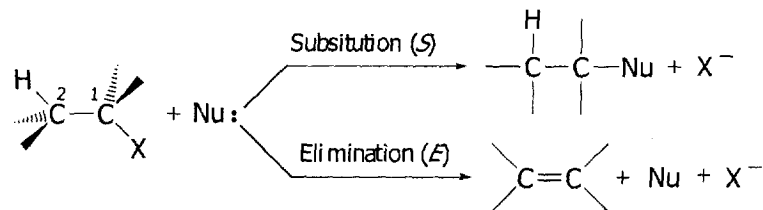


ตัวอย่างเช่น

กลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบ S<sub>N</sub>1 ดังสมการ

## 5.8 กลไกปฏิกิริยาการขจัด (Elimination Reaction)

สารประกอบพวกแอลคิลแฮไลด์เมื่อทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ในบางครั้งจะเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันได้ทั้งสองแบบในขณะเดียวกันทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาคู่ขนานอยู่เสมอ ปฏิกิริยาทั้งสองแบบที่แข่งขันกันเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันในขณะเดียวกันคือ ปฏิกิริยาการแทนที่ และปฏิกิริยาการขจัด (elimination, E) ดังสมการ



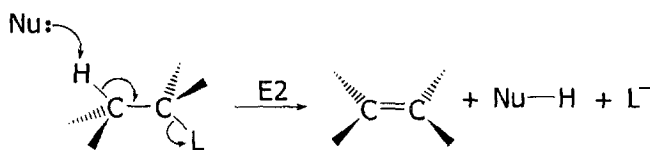
ในปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอไฟล์จะเข้าแทนที่หมู่แฮโลเจน (X) และในปฏิกิริยาการขจัดนิวคลีโอไฟล์จะทำหน้าที่เป็นเบสไปดึงเอาไฮโดรเจน (โปรตอน) ที่เกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนตัวที่ 2 ซึ่งเป็น C ตัวที่อยู่ติดจาก C ตัวที่ 1 ซึ่งมีหมู่แฮโลเจนเกาะอยู่ในโมเลกุลของแอลคิลแฮไลด์ ทำให้ H และ X ที่เกาะอยู่กับ C ที่อยู่ติดกันถูกขจัดออกไปทำให้ได้สารพวกแอลคีนเกิดขึ้น ปฏิกิริยานี้ เรียก ปฏิกิริยาการขจัด ไฮโดรเจนแฮไลด์ (dehydrohalogenation) ปฏิกิริยาการขจัดนี้มีประโยชน์ใช้ในการเตรียมสารพวกแอลคีนและแอลไคน์

ปฏิกิริยาการแทนที่หรือปฏิกิริยาการขจัด จะเกิดขึ้นที่ต่างกันหรือไม่นั้นก็ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของซัสเตรท คือ แอลคิลแฮไลด์ โครงสร้างของนิวคลีโอไฟล์ และเงื่อนไขของปฏิกิริยา (reaction conditions) ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไป

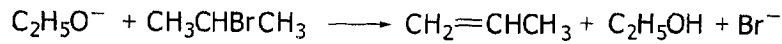
ปฏิกิริยาการขจัดนี้มีกลไกของปฏิกิริยาที่สำคัญอยู่สองแบบ คือ กลไกของปฏิกิริยาแบบ E1 และ E2

### 1. กลไกปฏิกิริยาแบบ E2 (The E2 Mechanism)

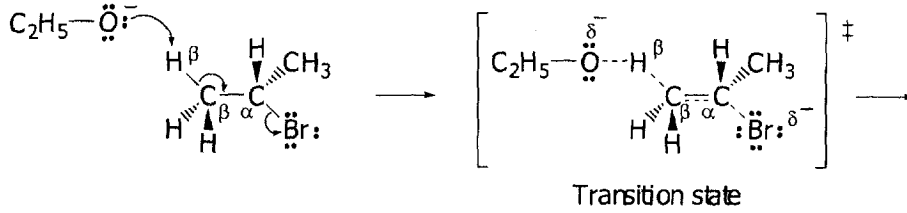
เหมือนกลไกของปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  กลไกของปฏิกิริยาแบบ E2 มีขั้นตอนเดียว (one-step process) นิวคลีโอไฟล์จะทำหน้าที่เป็นเบสไปดึงเอาไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับอะตอมของ C ตัวที่อยู่ติดจาก C ตัวที่มีหมู่แฮโลเจน (ซึ่งทำหน้าที่เป็นหมู่อำลา) เกาะอยู่ เมื่อหมู่อำลาหลุดออกไปก็จะเกิดพันธะคู่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น

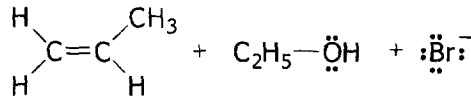


กลไกของปฏิกิริยาแบบ E2

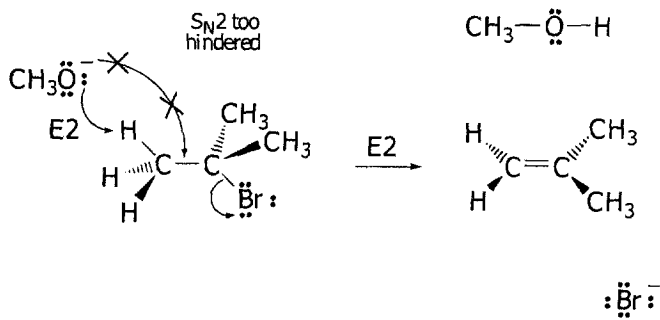


The basic ethoxide ion begins to remove a proton from the  $\beta$  carbon using its electron pair to form a bond to it. At the same time, the electron pair of the  $\beta$  C H bond begins to move in to become the  $\pi$  bonds of a double bond and the bromine begins to depart with the electrons that bonded it to the  $\alpha$  carbon.

Partial bonds now exist between the oxygen and the  $\beta$  hydrogen and between the  $\alpha$  carbon and the bromine. The carbon-carbon bond is developing double bond character.



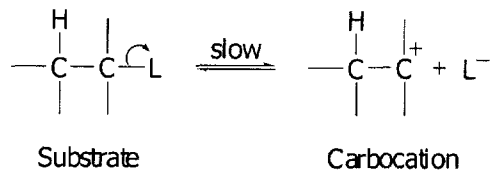
Now the double bond of the alkene is fully formed and the alkene has a trigonal planar geometry at each carbon atom. The other products are a molecule of ethanol and a bromide ion.



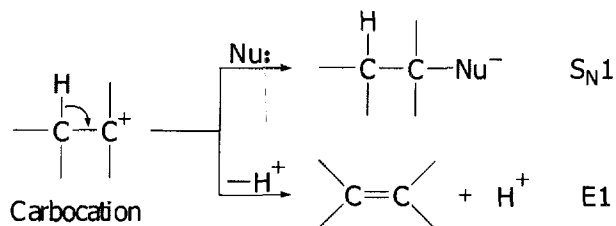
## 2. กลไกของปฏิกิริยาแบบ E1 (The E1 Mechanism)

กลไกของปฏิกิริยาแบบ E1 มีสองขั้นตอนเช่นเดียวกับ S<sub>N</sub>1 คือ

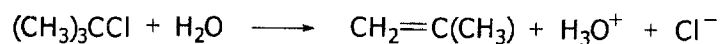
ขั้นตอนที่ 1 เป็นขั้นตอนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้าและเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ซึ่งเกี่ยวข้องกับการแตกตัวของซัลเฟอร์เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน ดังสมการ



ขั้นตอนที่ 2 คาร์โบแคทไอออนที่เกิดขึ้นอาจทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ (เป็นปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>1) หรือเกิดการสูญเสียโปรตอน H ตัวที่เกาะอยู่กับ C ตัวที่อยู่ถัดจาก C ตัวที่มีประจุบวก เกิดสารพวงแอลคีนขึ้น (ปฏิกิริยาแบบ E1) ดังสมการ

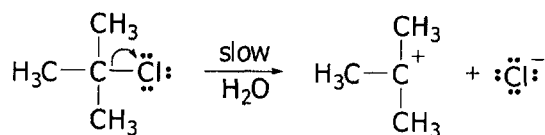


ตัวอย่างเช่น



### กลไกของปฏิกิริยาแบบ E1

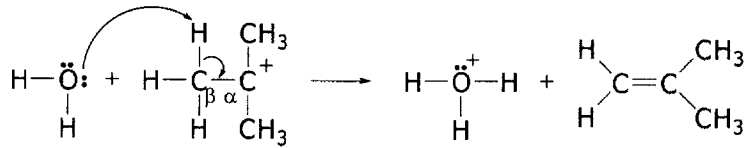
#### ขั้นตอนที่ 1



Aided by the polar solvent a chlorine departs with the electron pair that bonded to the carbon.

This slow step produces the relatively stable 3° carbocation and a chloride ion. The ions are solvated (and stabilized) by surrounding water molecules.

## ขั้นตอนที่ 2



A molecule of water accepts a proton from the  $\beta$  carbon of the carbocation. An electron pair moves in from a double bond between the  $\alpha$  and  $\beta$  carbon atoms.

This step produces the alkene and a hydronium ion.

### 5.9 การแข่งขันกันในการที่จะเกิดปฏิกิริยาแบบการแทนที่หรือการขจัด

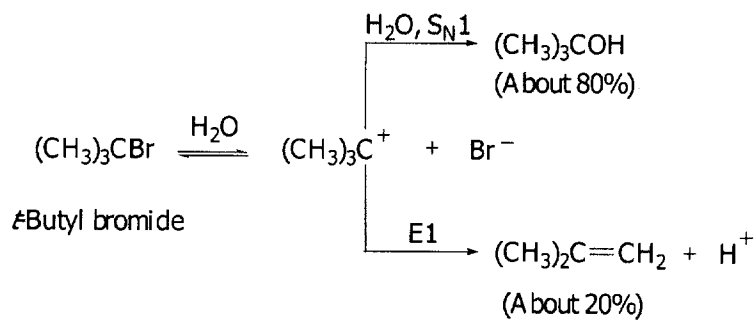
เราสามารถที่จะพิจารณาการแข่งขันกันที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาของแอลคิลแฮไลด์กับนิวคลีโอไฟล์ในการที่จะเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบการแทนที่หรือการขจัดได้ โดยพิจารณาจากชนิดของนิวคลีโอไฟล์ และชนิดของแอลคิลแฮไลด์แต่ละชนิดดังนี้

#### 1. แอลคิลแฮไลด์ชนิดตติยภูมิ (Tertiary Halides, $3^\circ$ R-X)

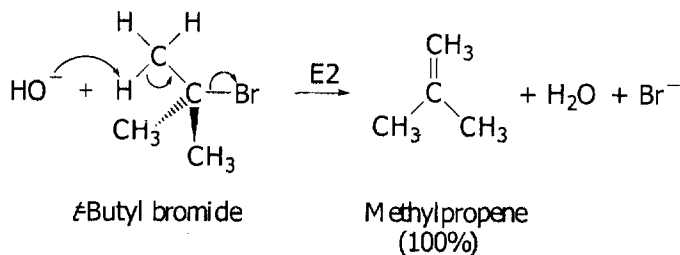
ปฏิกิริยาการแทนที่ จะเกิดได้เฉพาะกับกลไกปฏิกิริยาที่เป็นแบบ  $S_N1$

สำหรับปฏิกิริยาการขจัด กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เกิดได้ทั้งแบบ E1 หรือ E2 ขึ้นกับชนิดของนิวคลีโอไฟล์ ดังนี้

ก. เมื่อเป็นนิวคลีโอไฟล์ชนิดที่อ่อน (weak nucleophile) ได้แก่ นิวคลีโอไฟล์ที่ไม่มีประจุแต่มีคู่อิเล็กตรอนอยู่ เช่น  $H_2O$  กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดได้ทั้งแบบ  $S_N1$  และ E1 เกิดการแข่งขันกันขึ้น ดังสมการ



ข. เมื่อเป็นนิวคลีโอไฟล์ชนิดแก่ (strong nucleophile) ได้แก่ นิวคลีโอไฟล์ที่มีประจุลบ เช่น  $\text{OH}^-$  หรือ  $\text{CN}^-$  กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดแบบ E2 ดังสมการ

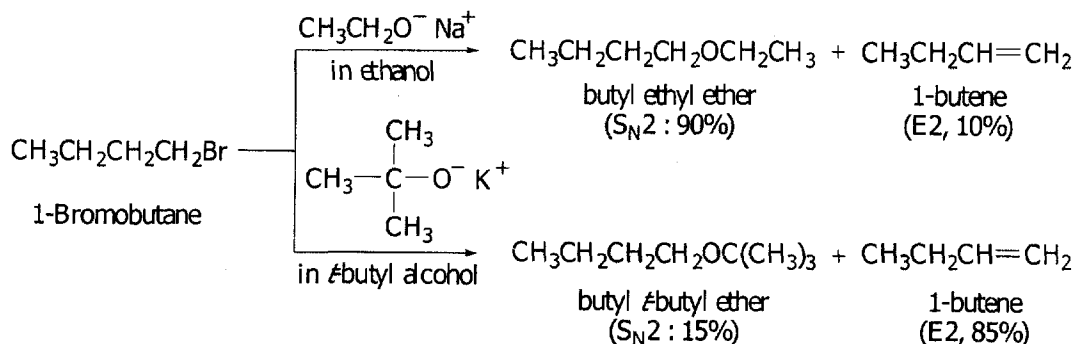


## 2. แอลคิลแฮไลด์ชนิดปฐมภูมิ (Primary Halides, $1^\circ \text{R-X}$ )

กลไกของปฏิกิริยาจะเป็นแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  และ E2 เท่านั้น และการแข่งขันที่จะเกิดปฏิกิริยาแบบไหนมากกว่ากันนั้นก็ขึ้นกับนิวคลีโอไฟล์ ดังนี้

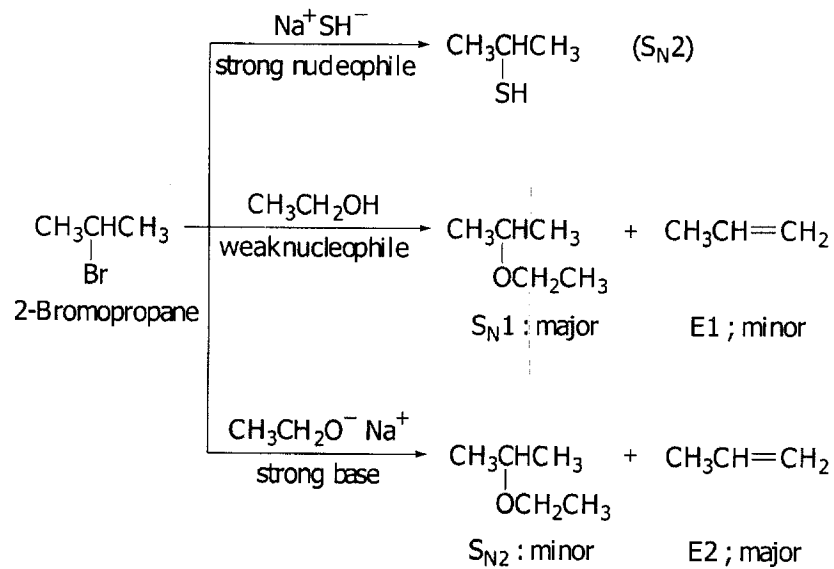
ก. เมื่อเป็นนิวคลีโอไฟล์ชนิดแก่ โดยทั่วไปส่วนใหญ่กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$

ข. เมื่อเป็นนิวคลีโอไฟล์ชนิดแก่ที่มีกิ่งก้านสาขาในโมเลกุลมาก เช่น โปแตสเซียมที-บิวทอกไซด์ (potassium t-butoxide) ส่วนใหญ่กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดแบบ E2 ดังสมการ



### 3. แอลคิลแฮไลด์ชนิดทุติยภูมิ (Secondary Halides, 2° R-X)

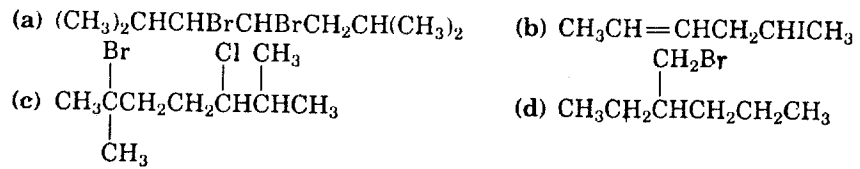
กลไกของปฏิกิริยาเกิดได้ทั้ง 4 แบบ  $S_N2$  และ E2,  $S_N1$  และ E1 ในกรณีนี้หลักโดยทั่วไป ในการที่จะพิจารณาว่าปฏิกิริยาจะเกิดแบบไหนก็มีหลักทั่วไป ดังนี้ คือปฏิกิริยาการแทนที่แบบ  $S_N2$  จะเกิดได้ดีกับนิวคลีโอไฟล์ชนิดแก่ (ที่ไม่ใช่เป็นเบสแก่แต่เป็นเบสที่มีอะตอมของธาตุที่มี d-orbital อยู่เช่น NaSH) และปฏิกิริยาการแทนที่แบบ  $S_N1$  จะเกิดได้ดีกับนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน (พวกที่ไม่มีประจุลบแต่มีคู่อิเล็กตรอนอยู่) ส่วนปฏิกิริยาการจัดแบบ E2 จะเกิดได้ดีกับนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นเบสแก่ ดังสมการ



## แบบฝึกหัดบทที่ 5

### Alkyl Halides

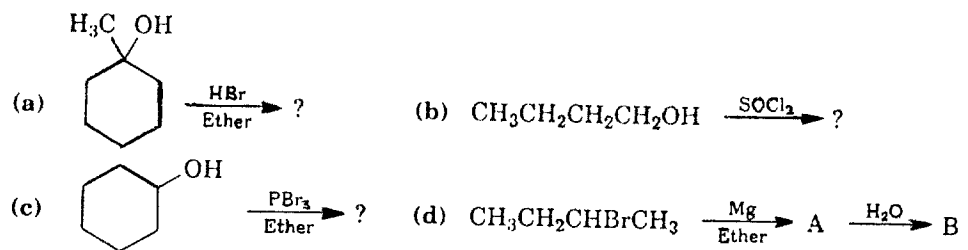
1. จงอ่านชื่อ IUPAC ของสารต่อไปนี้



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

- (a) 2, 3-Dichloro-4-methylhexane  
 (b) 5, 5-Dibromo-2-pentene  
 (c) 4-Bromo-4-ethyl-2-methylhexane  
 (d) 3-Iodo-2, 2, 4, 4-tetramethylpentane

3. จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

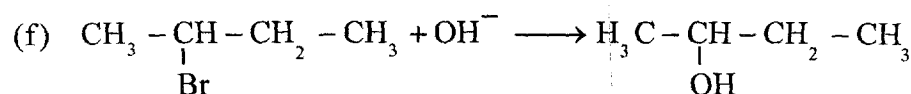
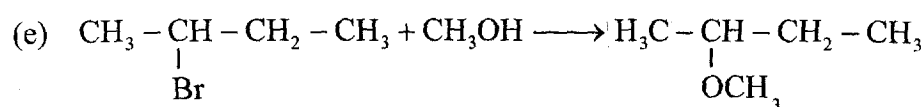
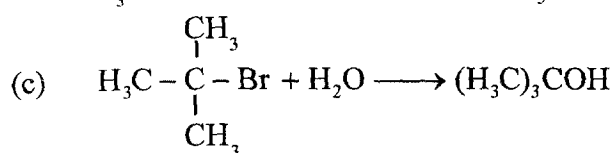
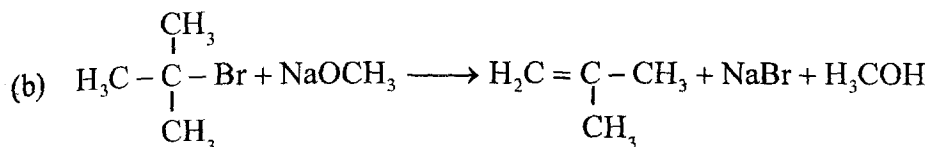
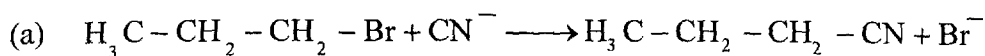


4. อัลคิลเฮไลด์แต่ละคู่ต่อไปนี้ตัวไหนในแต่ละคู่ที่เข้าทำปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนได้เร็วกว่ากัน

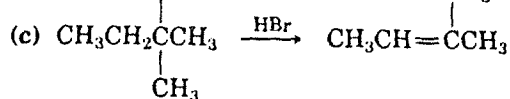
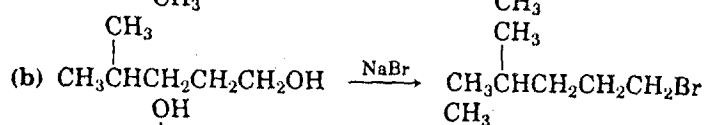
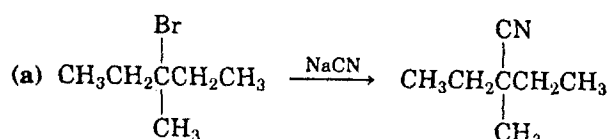
- (a) Bromobenzene หรือ benzyl bromide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$   
 (b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  หรือ  $(\text{CH}_3)_3\text{C Cl}$   
 (c)  $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHBr}$  หรือ  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$



5. จงบอกว่ปฏิกิริยาต่อไปนี้ เป็นปฏิกิริยาชนิดใด ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ  $S_N1$ ,  $S_N2$  หรือปฏิกิริยาการจัดแบบ E1, E2

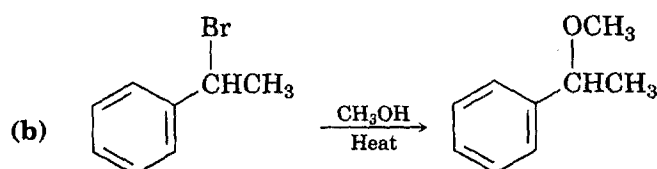
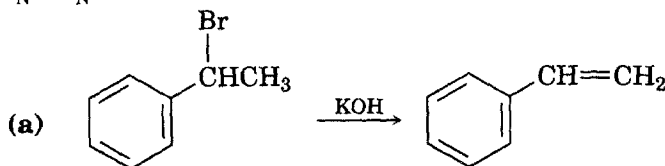


6. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ถูกหรือผิดถ้าผิดให้แก้ไขให้ถูกต้อง



7. จงเขียนไอโซเมอร์ทั้งหมดของ  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  พร้อมทั้งอ่านชื่อแบบ IUPAC เสร็จแล้วให้เรียงลำดับความไวในการเกิดปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$  (จากน้อยไปหามาก)

8. ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นแบบ  $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1 หรือ E2

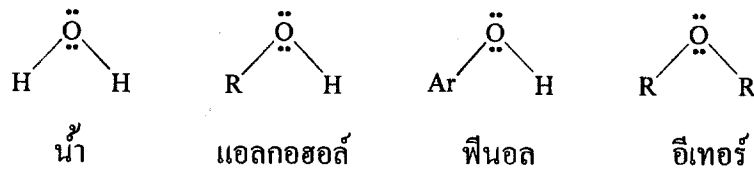


## บทที่ 6

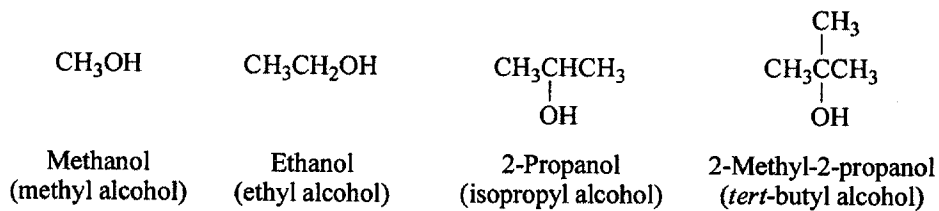
### แอลกอฮอล์ ฟีนอล และอีเทอร์ (Alcohols, Phenols and Ethers)

แอลกอฮอล์ ฟีนอล และอีเทอร์เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างคล้ายกับน้ำ แอลกอฮอล์และฟีนอลมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group,  $-OH$ ) เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล โดยเกาะอยู่กับหมู่แอลคิลและหมู่เอริลตามลำดับ สูตรทั่วไปของแอลกอฮอล์จึงเป็น  $R-OH$  และสูตรทั่วไปของฟีนอลเป็น  $Ar-OH$

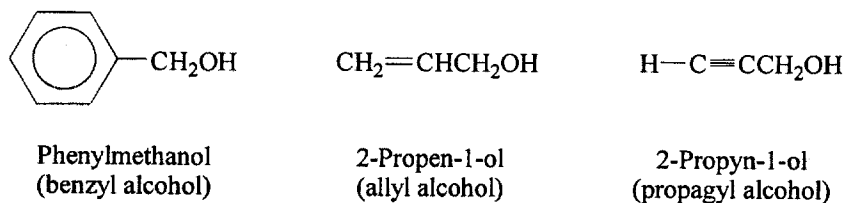
ขณะที่สูตรทั่วไปของอีเทอร์เป็น  $R-O-R$  เมื่อเปรียบเทียบสูตรทั่วไปของสารดังกล่าวจะเป็นดังนี้



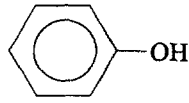
เมื่อหมู่ไฮดรอกซิลเกาะกับอะตอมของคาร์บอนที่อิมิตัวจากหมู่แอลคิลง่าย ๆ โครงสร้างของแอลกอฮอล์จะเป็นดังนี้



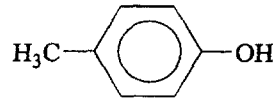
หากหมู่ไฮดรอกซิลเกาะกับอะตอมคาร์บอนที่ไม่อิมิตัวจาก alkenyl, alkynyl หรืออะตอมคาร์บอนที่อิมิตัวซึ่งเกาะกับวงเบนซีนจะได้โครงสร้างของแอลกอฮอล์ดังตัวอย่างต่อไปนี้



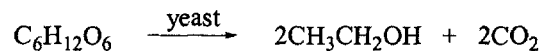
สำหรับตัวอย่างของสารประกอบฟีนอล หมู่ไฮดรอกซิลเกาะติดกับอะตอมคาร์บอนที่วงเบนซีน โครงสร้างจะเป็นดังนี้



Phenol

4-Methylphenol  
(*p*-methylphenol)

แอลกอฮอล์ ตัวที่เล็กที่สุด คือ เมทานอล (methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) เป็นของเหลวระเหยง่ายมีจุดเดือด  $65^\circ\text{C}$  เป็นพิษรับประทานเข้าไปจะทำให้ตาบอดได้ เนื่องจากเมทานอลถูกออกซิไดส์ได้ง่ายเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde,  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ) และฟอร์มัลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดฟอร์มิกหรือกรดมด (formic acid  $\text{H}-\text{COOH}$ ) ซึ่งสามารถทำลายเนื้อเยื่อในร่างกายและทำลายประสาทตาทำให้ตาบอดได้ แอลกอฮอล์ที่เรารู้จักคุ้นเคยกันมากที่สุดมีพิษต่อร่างกายคนเราน้อยที่สุด คือ เอทานอล (ethanol,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) คำว่าแอลกอฮอล์ สุรา หรือ เหล้า ที่ใช้โดยทั่วไปจะหมายถึงเอทานอล ซึ่งได้จากการหมักแป้ง (starch) หรือน้ำตาลโดยใช้ยีสต์หรือ enzymes เป็นตัวคะตะลิสต์ ดังสมการ



เครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์ทั้งหลายผลิตโดยวิธีนี้ ความสำเร็จในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ในรูปของไวน์จากการหมักน้ำผลไม้อาจถือได้ว่าเป็นความสำเร็จครั้งแรกในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ น้ำตาลที่นำมาหมักนั้นอาจมาจากแหล่งต่างๆ บ่อยครั้งใช้น้ำตาลจากธัญพืช (grain) เราจึงเรียกแอลกอฮอล์นี้ว่า “grain alcohol”

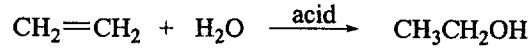
การหมักนั้นทำได้โดยเติมยีสต์ลงไปของผสมระหว่างน้ำตาลกับน้ำ ยีสต์มีเอนไซม์ที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาต่างๆ อย่างต่อเนื่องเพื่อเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) ไปเป็นเอทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์

ถ้าฟักการหมักแต่เพียงอย่างเดียวจะได้แอลกอฮอล์ไม่เกิน 12-15% เนื่องจากเอนไซม์จากยีสต์จะทำงานได้น้อยลงเมื่อแอลกอฮอล์มีความเข้มข้นมากขึ้น ดังนั้นเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นสูง จึงต้องผ่านกระบวนการกลั่น

การกลั่นสารละลายแอลกอฮอล์กับน้ำ จะได้แอลกอฮอล์เข้มข้นไม่เกิน 95% เพราะของผสมที่ประกอบด้วยแอลกอฮอล์ 95% และน้ำ 5% เดือดที่อุณหภูมิ  $78.15^\circ\text{C}$  ซึ่งต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์บริสุทธิ์คือ  $78.3^\circ\text{C}$  และจุดเดือดของน้ำ  $100^\circ\text{C}$  ของผสมดังกล่าวนี้เป็นตัวอย่างหนึ่งของ azeotrope การทำเอทานอลให้บริสุทธิ์วิธีหนึ่งได้แก่การเติมเบนซีนลงไปของผสมนี้แล้ว

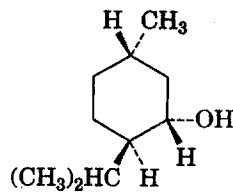
กลั่นต่อจะได้ azeotrope ใหม่ ประกอบด้วยน้ำ 7.5% ซึ่งเดือดที่  $64.9^{\circ}\text{C}$  จากนั้นจะแยกเอทานอลออกมาได้ เอทานอลบริสุทธิ์เรียกว่า **absolute alcohol**

เอทานอลที่ใช้ในห้องปฏิบัติการทางวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรมจะถูก denatured เพื่อไม่ให้ดื่มได้โดยการเติมสารบางชนิดลงไป เอทานอลเป็นสารสำคัญในอุตสาหกรรมเคมี เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชันของอีthin โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง

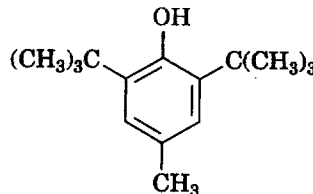


เอทานอลเป็นสารพวก hypnotic (sleep producer) มันบิบหรือจำกัด กิจกรรมต่าง ๆ ของสมองส่วนบน แม้ว่าพิจารณาอย่างผิวเผินแล้วมันเป็นสารกระตุ้นก็ตาม เอทานอลจัดว่ามีพิษแต่น้อยกว่าเมทานอลมาก

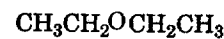
แอลกอฮอล์จัดเป็นสารประกอบเคมีอินทรีย์ที่สำคัญประเภทหนึ่ง เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากในธรรมชาติมีประโยชน์มากทั้งทางยารักษาโรคและทางด้านอุตสาหกรรม ตัวอย่างเช่น เอทานอล เป็นแอลกอฮอล์ที่สำคัญมาก เมนทอล (menthol) เป็นแอลกอฮอล์ที่สกัดได้จากน้ำมันเปปเปอร์มินต์ (peppermint oil) ใช้แต่งกลิ่นและทำน้ำหอม BHT (butylated hydroxytoluene) ใช้เป็นสารกันบูดเติมลงไปในการอาหารเพื่อป้องกันไม่ให้อาหารเสียง่ายเป็นต้น



Menthol

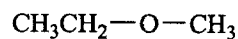
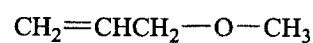
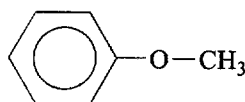
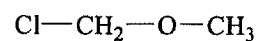


BHT

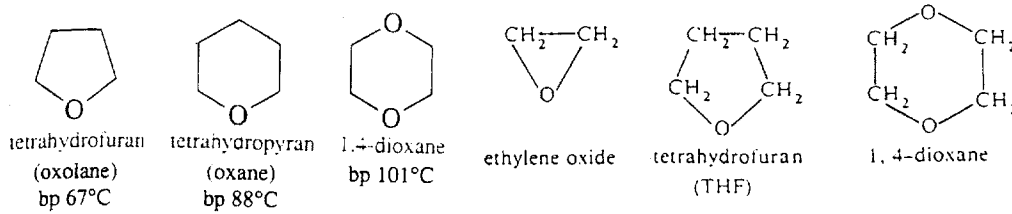


Diethyl ether

ขณะที่โครงสร้างของอีเทอร์ต่างจากแอลกอฮอล์และฟีนอล ตรงที่อะตอมของออกซิเจนสร้างพันธะกับคาร์บอนสองอะตอม มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{R-O-R}'$  หมู่ไฮโดรคาร์บอน (R และ R') ดังกล่าวอาจเป็นหมู่แอลคิล alkenyl, vinyl, alkynyl หรือหมู่เอริลก็ได้ เช่น

Methoxyethane  
(ethyl methyl ether)3-Methoxy-1-propene  
(allyl methyl ether)Methoxybenzene  
(methyl phenyl ether)Chloromethoxymethane  
(chloromethyl methyl ether)

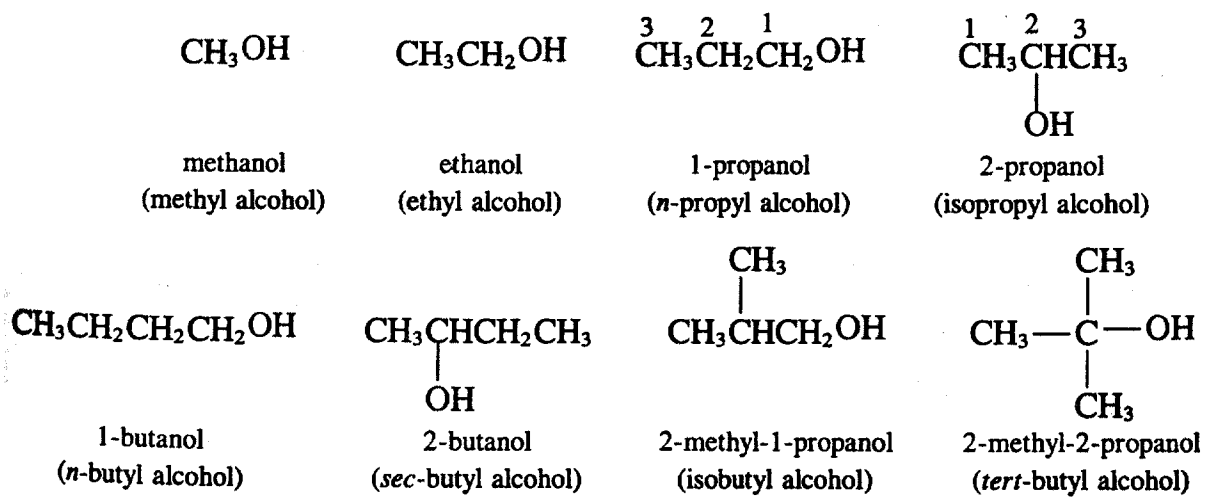
นอกจากนี้ยังมีไซคลิกอีเทอร์ (cyclic ether) อื่นๆ เช่น



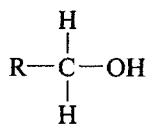
## 6.1 การเรียกชื่อสารประกอบพวกแอลกอฮอล์ ฟีนอลและอีเทอร์ (Nomenclature of Alcohols Phenols and Ethers)

### 6.1.1 การเรียกชื่อสารประกอบแอลกอฮอล์

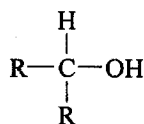
การเรียกชื่อแอลกอฮอล์แบบสามัญให้เรียกชื่อหมู่แอลคิลก่อนแล้วต่อท้ายด้วยคำว่า -alcohol ตัวอย่างที่เขียนไว้ในวงเล็บ ถ้าเรียกตามระบบ IUPAC ให้ตัดตัว e ตัวสุดท้ายชื่อของไฮโดรคาร์บอนออกแล้วเติม -ol เข้าไปแทน แล้วระบุตำแหน่งของคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เกาะอยู่ด้วย เช่น



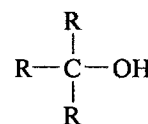
แอลกอฮอล์อาจแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด ตามจำนวนหมู่แอลคิลที่เข้าไปแทนที่ที่อะตอมคาร์บอนที่หมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ ดังนี้



แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ  
(primary alcohol, 1°)

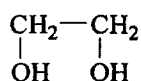


แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ  
(secondary alcohol, 2°)

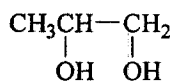


แอลกอฮอล์ตติยภูมิ  
(tertiary alcohol, 3°)

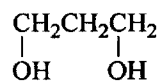
ยังมีแอลกอฮอล์อีกมากที่มีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า 1 หมู่ ถ้ามีจำนวน 2 หมู่ เรียกว่า ไกลคอล (glycols) การเรียกชื่อในระบบ IUPAC จะเรียก diols หากมีจำนวน 3 หมู่ จะเรียก triols และหากมีมากกว่านี้จะเรียก polyols ตามลำดับเช่น



1,2-Ethandiol  
(ethylene glycol)



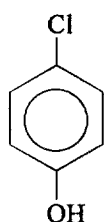
1,2-Propanediol  
(propylene glycol)



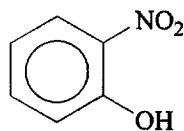
1,3-Propanediol  
(trimethylene glycol)

### 6.1.2 การเรียกชื่อสารประกอบฟีนอล

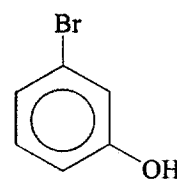
สำหรับสารประกอบพวกฟีนอล การเรียกชื่อให้ลงท้ายด้วยคำว่าฟีนอล (phenol) หากมีอะตอมหรือหมู่อะตอมอื่นมากกว่า 1 หมู่ มาเกาะกับวงเบนซีน จะต้องเรียกชื่อพร้อมบอกตำแหน่งด้วยเลขจำนวนน้อยสุด โดยนับจากอะตอมคาร์บอนที่หมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ เช่น



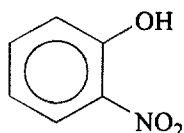
4-Chlorophenol  
(*p*-chlorophenol)



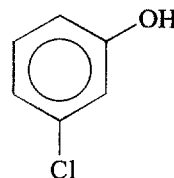
2-Nitrophenol  
(*o*-nitrophenol)



3-Bromophenol  
(*m*-bromophenol)

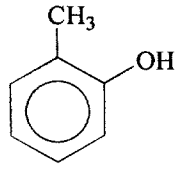


2-Nitrophenol  
(*o*-Nitrophenol)

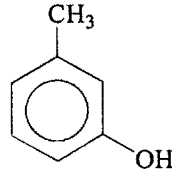


3-Chlorophenol  
(*m*-chlorophenol)

สารพวก methylphenols มีชื่อสามัญว่า cresols: เช่น



2-Methylphenol  
(*o*-cresol)

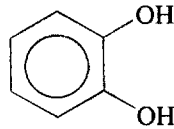


3-Methylphenol  
(*m*-cresol)

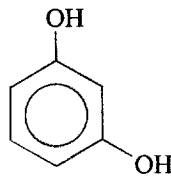


4-Methylphenol  
(*p*-cresol)

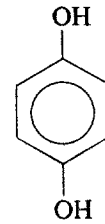
สำหรับ benzenediols มีชื่อเฉพาะเป็นชื่อสามัญหลายตัว เช่น



1,2-Benzenediol  
(catechol)



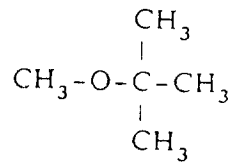
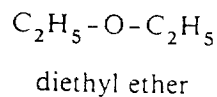
1,3-Benzenediol  
(resorcinol)



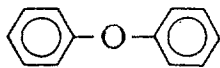
1,4-Benzenediol  
(hydroquinone)

### 6.1.3 การเรียกชื่อสารประกอบอีเทอร์

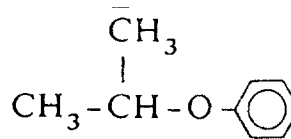
สารประกอบพวกอีเทอร์ การเรียกชื่อ อีเทอร์ แบบสามัญ นิยมเรียกชื่อหมู่อัลคิล หรือ หมู่เอริล ทั้งสองที่เกาะอยู่กับออกซิเจน แล้วลงท้ายด้วย คำว่า -ether เช่น



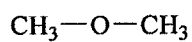
tert-butyl methyl ether



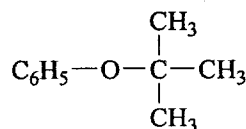
diphenyl ether



isopropyl phenyl ether

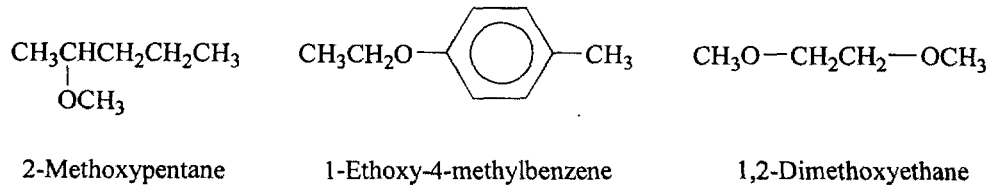


Dimethyl ether

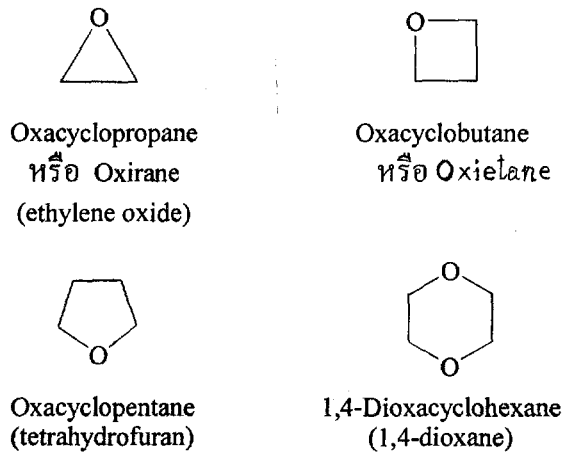


tert-Butyl phenyl ether

ส่วนการเรียกชื่อตามระบบ IUPAC นั้นจะเรียกแบบ alkoxyalkanes, alkoxyalkenes หรือ alkoxyarenes แล้วแต่กรณี หมู่ RO- นั้นเรียกว่าหมู่ alkoxy



สำหรับไซคลิกอีเทอร์มีวิธีการเรียกชื่อได้หลายวิธี วิธีที่ง่ายวิธีหนึ่งคือการเรียกชื่อแบบมีการแทนที่อะตอมคาร์บอนในวงไฮโดรคาร์บอน ในกรณีของไซคลิกอีเทอร์ถือว่าอะตอมของออกซิเจนไปแทนที่หมู่  $-\text{CH}_2-$  ในวงไฮโดรคาร์บอน การเรียกชื่อให้ใช้คำนำหน้าชื่อวงไฮโดรคาร์บอนด้วย "oxa" นอกจากนี้ไซคลิกอีเทอร์หลายตัวมีชื่อสามัญ ตัวอย่างเช่น

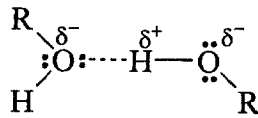


## 6.2. คุณสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์ ฟีนอล และอีเทอร์

สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์ ฟีนอลและอีเทอร์ แสดงไว้ในตารางที่ 6.1, 6.2 และ 6.3 สมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์และฟีนอล แตกต่างจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและอีเทอร์มาก เมื่อสารดังกล่าวมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันจะมีจุดเดือดสูงกว่าไฮโดรคาร์บอนหรืออีเทอร์มาก เช่น ไดเอธิลอีเทอร์ (MW = 74) มีจุดเดือดเป็น 34.6°C เพนเทน (MW = 72) จุดเดือดเท่ากับ 36°C บิวทิล แอลกอฮอล์ (MW = 74) มีจุดเดือดสูงถึง 117.7°C

ในทำนองเดียวกันฟีนอลมีจุดเดือดสูงกว่าพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมาก เช่น ฟีนอลเดือดที่ 182°C ขณะที่โทลูอินเดือดที่ 110.6°C ทั้งแอลกอฮอล์และฟีนอลมีจุดเดือดสูงอย่างผิดปกติด้วยเหตุผลทำนองเดียวกัน เนื่องจากโครงสร้างคล้ายน้ำและมีขั้วมากจน โมเลกุลหนึ่งของมันสามารถอยู่ร่วมกับอีกโมเลกุลหนึ่งได้ อันเนื่องมาจากพันธะไฮโดรเจน





### พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กๆ เช่น เมทานอล (methanol), เอทานอล (ethanol), propanol และ *tert-butyl alcohol* ละลายน้ำได้ดีมาก การละลายน้ำจะลดลงเมื่อแอลกอฮอล์มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ข้อสังเกตอีกประการหนึ่งคือแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน เมื่อมีกิ่งในโมเลกุลมากกว่า มีแนวโน้มที่จะละลายน้ำได้ดีกว่า

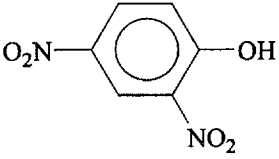
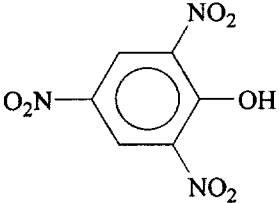
พันธะไฮโดรเจนส่งผลให้ฟีนอลมีจุดเดือดสูงกว่าไฮโดรคาร์บอนเมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน ความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำส่งผลให้ฟีนอลละลายน้ำได้ดี รายละเอียดในตารางที่ 6.2

สำหรับอีเทอร์เราเคยรู้จักอีเทอร์ในฐานะยาสลบซึ่งก็คือ ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ) ปัจจุบันนิยมใช้ เมทิลโพรพิลอีเทอร์ (methyl propyl ether,  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) หรือที่เรียกว่า นีโอทิล (Neothyl) เป็นยาสลบที่มีคุณภาพดีกว่า ไดเอทิลอีเทอร์เป็นของเหลวจุดเดือดต่ำ  $35^\circ$  ระเหยง่ายและไวไฟ มักนิยมใช้ไดเอทิลอีเทอร์และเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นตัวทำละลาย (solvent) ใช้ในการสกัดสารประกอบเคมีอินทรีย์ และเป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์

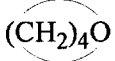
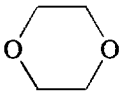
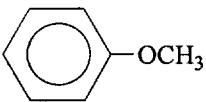
ตารางที่ 6.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลกอฮอล์

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C) (1 atm)	ความหนาแน่น $d_4^{20}$ (g mL <sup>-1</sup> )	ความสามารถในการละลายน้ำ (g 100 mL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
<b>Monohydroxy Alcohols</b>					
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	- 97	64.7	0.792	∞
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 117	78.3	0.789	∞
Propyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 126	97.2	0.804	∞
Isopropyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	- 88	82.3	0.786	∞
Butyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 90	117.7	0.810	8.3
Isobutyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OH	- 108	108.0	0.802	10.0
Sec-Butyl alcohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	- 114	99.5	0.808	26.0
Tert-Butyl alcohol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	25	82.5	0.789	∞
Pentyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 78.5	138.0	0.817	2.4
Hexyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 52	156.5	0.819	0.6
Heptyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 34	176	0.822	0.2
Octyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 15	195	0.825	0.05
Nonyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 5.5	212	0.827	
Decyl alcohol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> OH	6	228	0.829	
Allyl alcohol	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	- 129	97	0.855	∞
Cyclopentanol	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHOH	-19	140	0.949	
Cyclohexanol	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHOH	24	161.5	0.962	
Benzyl alcohol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 15	205	1.046	4
<b>Diols and Triols</b>					
Ethylene glycol	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	- 12.6	197	1.113	∞
Propylene glycol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH	- 59	187	1.040	∞
Trimethylene glycol	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- 30	215	1.060	∞
Glycerol	CH <sub>2</sub> OHCHOHCH <sub>2</sub> OH	18	290	1.261	∞

ตารางที่ 6.2 คุณสมบัติทางกายภาพของฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล

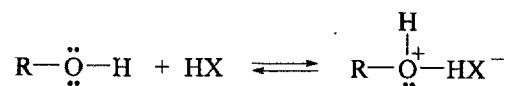
ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความสามารถ ในการละลายน้ำ (g 100 mL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	182	9.3
2-Methylphenol	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	30	191	2.5
3- Methylphenol	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	11	201	2.6
4- Methylphenol	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	35.5	201	2.3
2-Chlorophenol	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	8	176	2.8
3-Chlorophenol	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	33	214	2.6
4-Chlorophenol	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	43	220	2.7
2-Nitrophenol	<i>o</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	45	217	0.2
3-Nitrophenol	<i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	96		1.4
4-Nitrophenol	<i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	114		1.7
2,4-Dinitrophenol		113		0.6
2,4,6-Trinitrophenol (picric acid)		122		1.4

ตารางที่ 6.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของอีเทอร์

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความหนาแน่น $d_4^{20}$ (g mL <sup>-1</sup> )
Dimethyl ether	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-138	-24.9	0.661
Ethyl methyl ether	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		10.8	0.697
Diethyl ether	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-116	34.6	0.714
Dipropyl ether	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	-122	90.5	0.736
Diisopropyl ether	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-86	68	0.725
Dibutyl ether	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	-97.9	141	0.769
1,2-Dimethoxyethane	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-68	83	0.863
Tetrahydrofuran				
1,4-Dioxane		11	101	1.033
Anisole (methoxybenzene)		-37.3	158.3	0.994

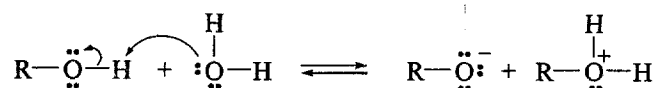
### 6.3 สภาพกรดของแอลกอฮอล์และฟีนอล

แอลกอฮอล์และฟีนอล คล้ายกับน้ำ สามารถเป็นได้ทั้งกรดอ่อนและเบสอ่อน กล่าวคือทั้งแอลกอฮอล์และฟีนอลสามารถรับโปรตอนเกิดเป็นออกโซเนียมไอออน (oxonium ion,  $\text{R}^+\text{OH}_2$ )



ดังนี้

และเมื่อมีสมบัติเป็นกรดอ่อน แอลกอฮอล์และฟีนอลจะเป็นตัวให้โปรตอน (H) กับน้ำหรือกับเบสได้ เมื่ออยู่ในสารละลายน้ำ ดังสมการ

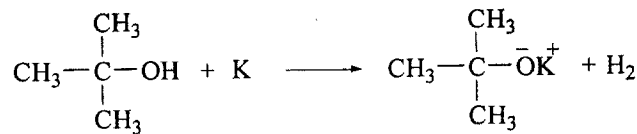
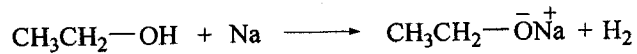


ตารางที่ 6.4 แสดงค่า pKa ของแอลกอฮอล์และฟีนอลเปรียบเทียบกับ  $\text{H}_2\text{O}$  และ HCl

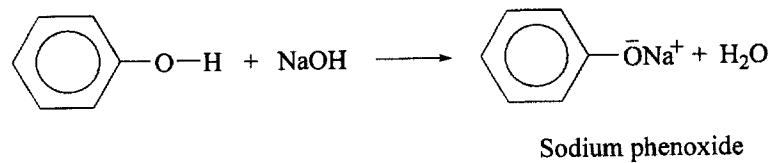
Acidity Constants of Some Alcohols and Phenols		
ALCOHOL OR PHENOL	pK <sub>a</sub>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	18.00	Weaker acid
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16.00	↓
[HOH, water] <sup>a</sup>	[15.74]	
CH <sub>3</sub> OH	15.54	
<i>p</i> -Methylphenol	10.26	
Phenol	10.00	
<i>p</i> -Bromophenol	9.35	
<i>p</i> -Nitrophenol	7.15	
[HCl, hydrochloric acid] <sup>a</sup>	[-7.00]	Stronger acid

<sup>a</sup>Values for water and hydrochloric acid are shown for reference.

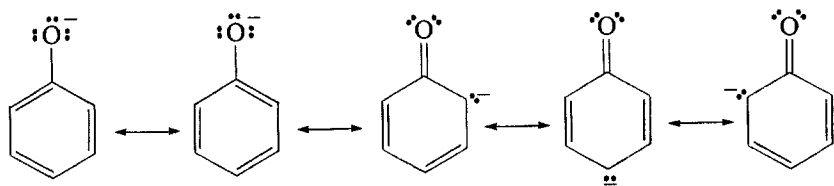
จากตารางที่ 6.4 จะเห็นได้ว่า แอลกอฮอล์มีสภาพเป็นกรดอ่อนพอ ๆ กับน้ำ สภาพความเป็นกรดของแอลกอฮอล์จะอ่อนกว่าพวกฟีนอล และพวกกรดคาร์บอนซิลิกหรือกรดแร่ (mineeral acid) ดังนั้น แอลกอฮอล์จะไม่ทำปฏิกิริยากับเบสอ่อน เช่น อะมีน (amine) หรือไบคาร์บอเนต (bicarbonate ion) แต่จะทำปฏิกิริยากับพวกโลหะอัลคาไลด์ เช่น โซเดียม (sodium, Na) โพแทสเซียม (potassium) หรือเบนแก่ เช่น โซเดียมไฮไดรด์ (sodium hydride, NaH) อัลคิลลิเทียม (alkyl lithium, RLi) หรือกรินยาร์ตรีเอเจนต์ (Grignard reagent, R Mg X) ดังสมการ



พวกฟีนอลมีสภาพความเป็นกรดที่แก่กว่าแอลกอฮอล์แต่อ่อนกว่ากรดคาร์บอกซิลิก สามารถทำปฏิกิริยากับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ได้ดังสมการ



สาเหตุที่ฟีนอลมีความเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์มากเพราะว่าฟีนอกไซด์ แอนไอออนเกิดเรโซแนนซ์ได้หลายรูป เป็นการเพิ่มความอยู่ตัว

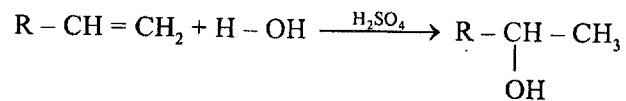


#### 6.4 การสังเคราะห์แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์สามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบเคมีอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เช่น ลิกนิน อัลคิลเฮไลด์ ทีโตน เอสเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก และอีพอกไซด์ เป็นต้น แอลกอฮอล์สามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบเคมีอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล ดังกล่าว ดังต่อไปนี้

### 6.4.1 ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำกับอัลคีน

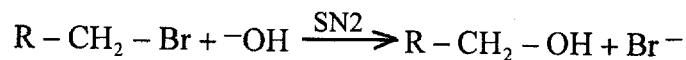
การเติมน้ำเข้าไปในโมเลกุลของแอลคีนโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการทำปฏิกิริยาการเติมเป็นไปตามหลักเกณฑ์ของมาร์คอฟนิกอฟ เช่น



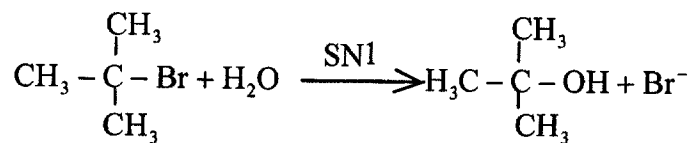
ดูรายละเอียดปฏิกิริยาของอัลคีน

### 6.4.2 ปฏิกิริยาการแทนที่ของอัลคิลเฮไลด์กับไฮดรอกไซด์ไอออน

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของอัลคิลเฮไลด์เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ เมื่อตั้งต้นด้วยอัลคิลเฮไลด์ปฐมภูมิจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ โดยมีกลไกปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  หากตั้งต้นด้วยอัลคิลเฮไลด์ตติภูมิจะได้แอลกอฮอล์ตติภูมิ โดยมีกลไกปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  เช่น ถ้าเป็น  $1^\circ \text{R}-\text{X}$  เช่น



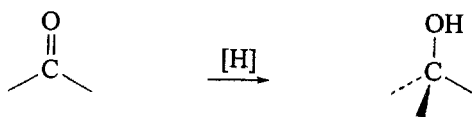
ถ้าเป็น  $3^\circ \text{R}-\text{X}$  เช่น



ดูรายละเอียดปฏิกิริยาของอัลคิลเฮไลด์

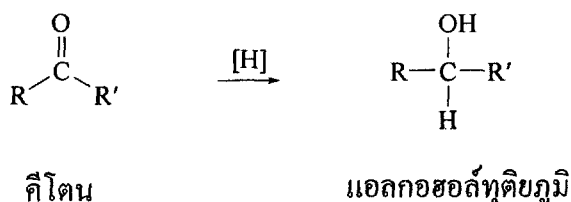
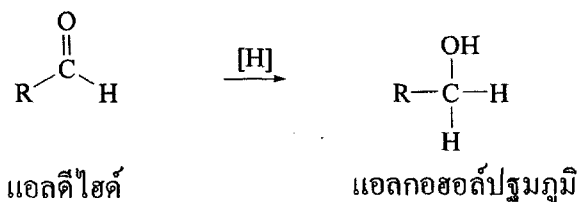
### 6.4.3 ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล

วิธีการเตรียมแอลกอฮอล์ที่สำคัญที่สุดวิธีหนึ่งคือการรีดิวซ์สารประกอบคาร์บอนิล ซึ่งเป็นการเพิ่มอะตอมของไฮโดรเจนที่พันธะคู่ของหมู่คาร์บอนิล ( $-\text{C}=\text{O}$ )

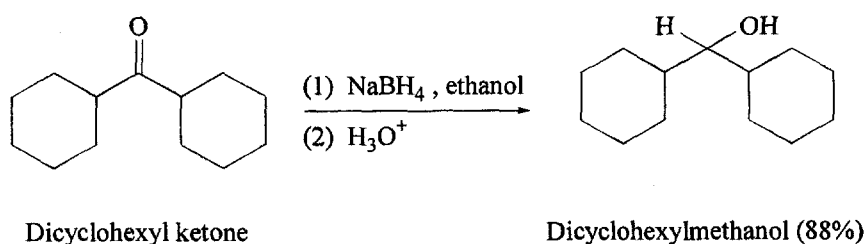
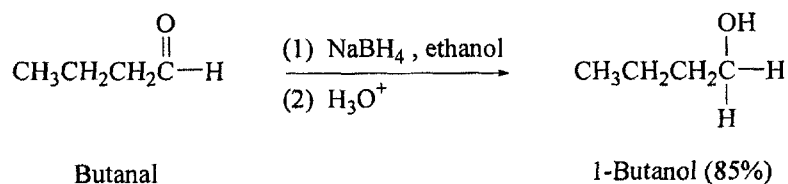


[H] เป็นสัญลักษณ์แทนตัวรีดิวซ์

1. ปฏิกิริยารีดักชันของแอลดีไฮด์และคีโตน ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลกอฮอล์ได้ง่ายโดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน



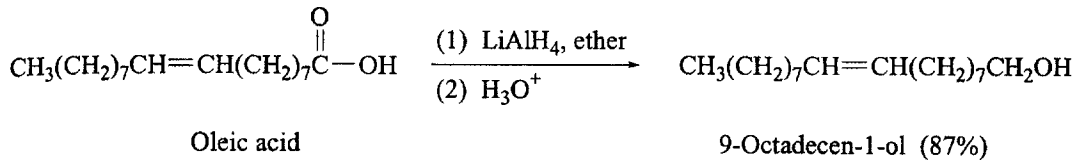
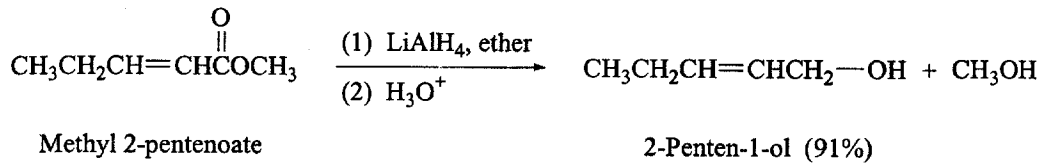
ตัวรีดิวซ์ที่ใช้กับแอลดีไฮด์และคีโตนมีอยู่หลายตัว แต่ที่นิยมมากคือ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) เพราะใช้ง่าย ปลอดภัย ปฏิกิริยาไม่รุนแรง เกิดปฏิกิริยาได้ทั้งในสารละลายพวกแอลกอฮอล์หรือน้ำ ตัวอย่างเช่น



นอกจาก  $\text{NaBH}_4$  แล้ว ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (lithium aluminum hydride,  $\text{LiAlH}_4$ ) ก็เป็น รีดิวซิงรีเอเจนต์ที่นิยมใช้กันมากเช่นกัน แต่ไม่ค่อยปลอดภัยในการใช้ นักต้องระมัดระวังในการใช้ ลุกติดไฟง่ายเมื่อมีไอน้ำหรือความชื้น เกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับน้ำหรือเอทานอล และเกิดระเบิดได้เมื่อให้ความร้อนมากกว่า  $120^\circ\text{C}$  ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่แห้ง ปราศจากน้ำ เช่น อีเทอร์ (ether) หรือ เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) นิยมใช้รีดิวซ์สารพวกกรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์ และเอไมด์

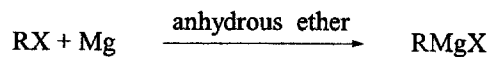


2. ปฏิกริยารีดักชันของเอสเทอร์ และกรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์และกรดคาร์บอกซิลิกสามารถถูกรีดิวซ์ด้วย  $\text{LiAlH}_4$  ให้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ดังสมการ

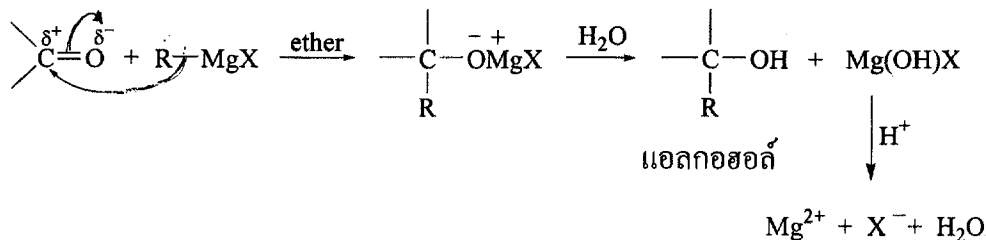


#### 6.4.4 ปฏิกริยาการเพิ่มตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนวาร์” เข้ากับหมู่คาร์บอนิล (Addition of Grignard reagents to Carbonyl groups)

กรีนวาร์รีเอเจนต์ใช้เรียกสารที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{RMgX}$  ซึ่งได้จากการนำโลหะแมกนีเซียมไปทำปฏิกิริยากับพวกแอลคิลเฮไลด์ที่เหมาะสม แอลคิลเฮไลด์นั้นอาจเป็นแอลคิลเฮไลด์ ( $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ ) allyl, หรือเอริล ก็ได้ในตัวทำละลาย anhydrous ether หรือ tetrahydrofuran (THF)



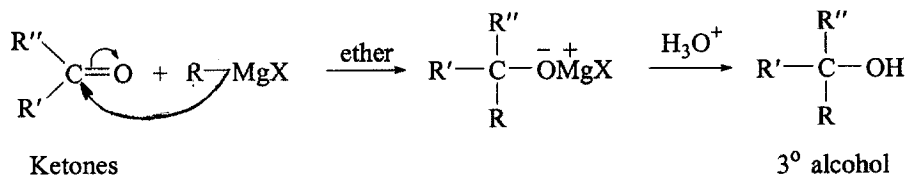
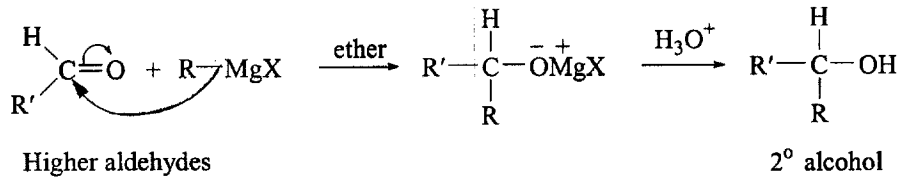
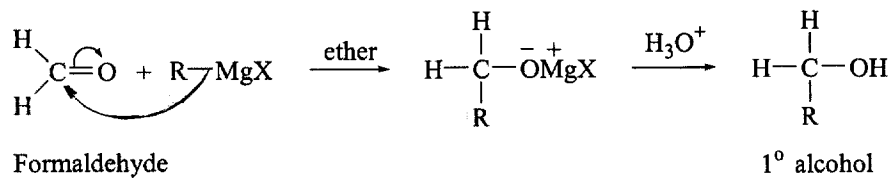
ปฏิกิริยาที่สำคัญของกรีนวาร์รีเอเจนต์ปฏิกิริยาหนึ่ง คือการทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์และคีโตน เนื่องจากพันธะระหว่างคาร์บอนและแมกนีเซียมในกรีนวาร์รีเอเจนต์มีขั้วมาก โดยคาร์บอนมีขั้วเป็นลบและแมกนีเซียมมีขั้วเป็นบวก ดังนั้นในปฏิกิริยาการเติมที่สารประกอบคาร์บอนิล คาร์บอนในกรีนวาร์รีเอเจนต์จะไปจับกับคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล ขณะที่แมกนีเซียมจะไปจับกับออกซิเจน ดังสมการ



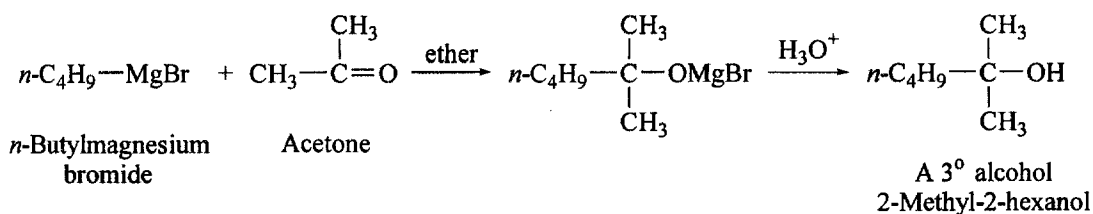
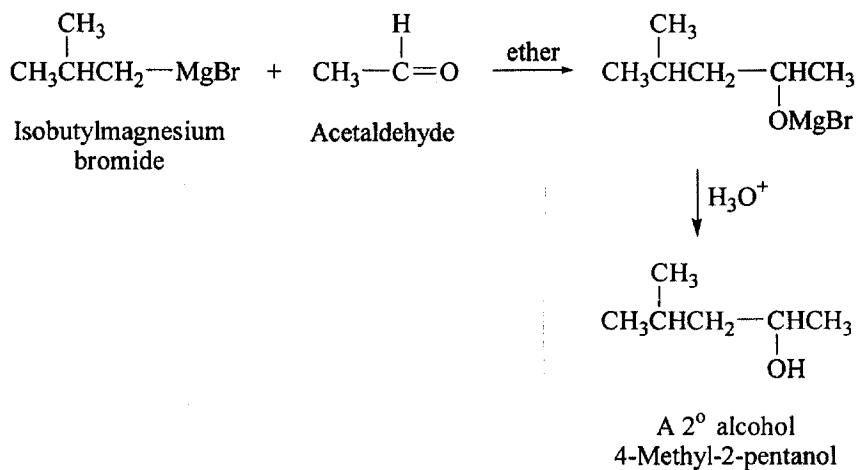
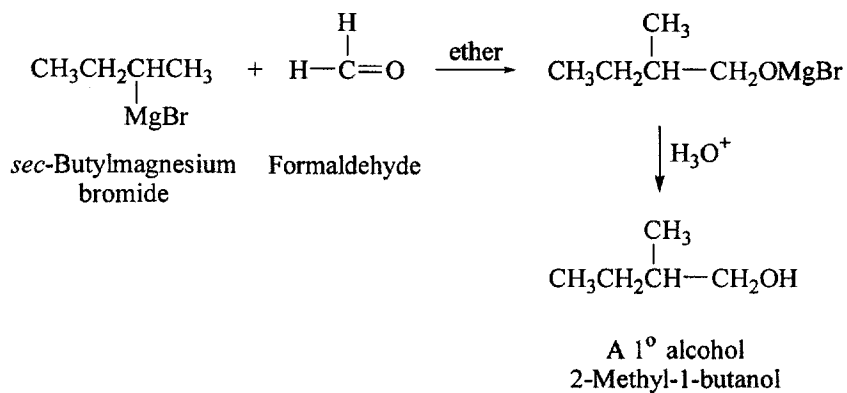
เกลือของแมกนีเซียมซึ่งเป็นกรดอ่อนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลกอฮอล์ได้ง่ายเมื่อมีน้ำและกรดที่แก่กว่า บางที่เราเรียกวิธีการนี้ว่า Grignard synthesis of alcohol

ที่กล่าวว่าการปฏิกิริยานี้มีความสำคัญมากในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์เพราะว่าทำให้เราสามารถนำสารอินทรีย์ 2 โมเลกุลมาเปลี่ยนเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ 1 โมเลกุลได้ โดยคาร์บอนที่จะสร้างพันธะนั้นตัวหนึ่งจะเป็นอิเล็กโทรไฟล์ซึ่งมาจาก  $R-MgX$  อีกตัวหนึ่งจะเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่มาจากสารประกอบคาร์บอนิล

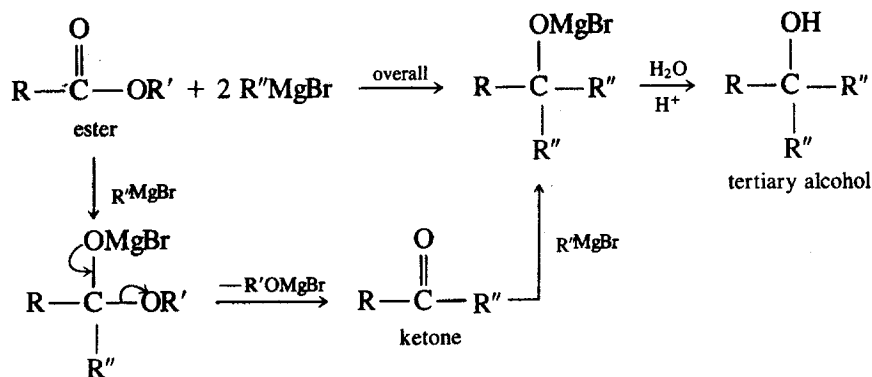
ประเภทของแอลกอฮอล์ที่จะได้จากปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับประเภทของสารประกอบคาร์บอนิลที่ใช้ดังพิจารณาได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



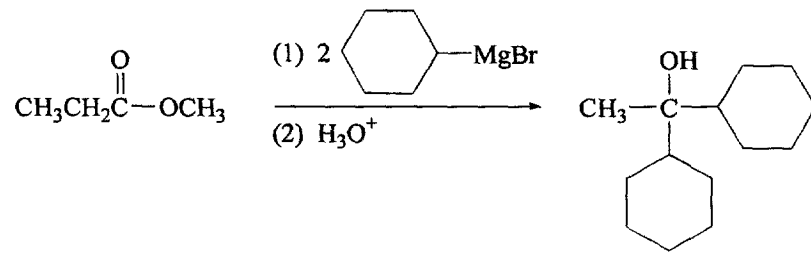
จะเห็นว่าเมื่อสารประกอบคาร์บอนิลเป็นฟอร์มัลดีไฮด์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ เมื่อใช้แอลดีไฮด์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นหรือคีโตนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ และตติยภูมิ ตามลำดับ ดังตัวอย่าง



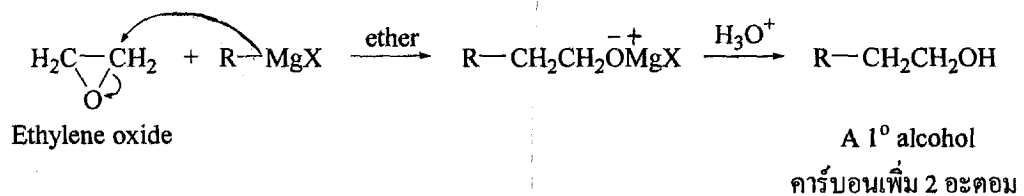
เมื่อเติมเข้าที่หมู่คาร์บอนิลในเอสเทอร์ จะได้แอลกอฮอล์ตติยภูมิเช่นกัน ดังสมการ



ตัวอย่างเช่น



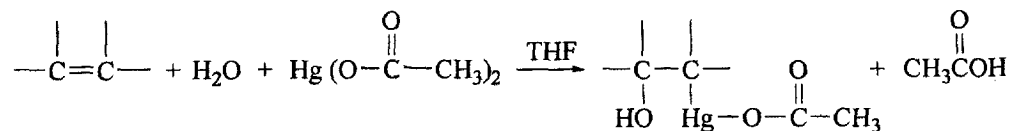
อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่มีลักษณะใกล้เคียงกันในการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากกรีนยาร์ตรีเอเจนต์ 2 อะตอม คือให้กรีนยาร์ตรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับเอธิลีนออกไซด์ ดังนี้



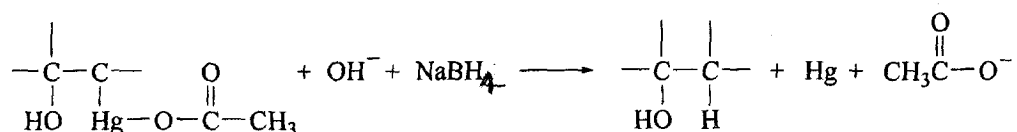
#### 6.4.5. ปฏิกิริยาออกซิเมอร์คูเรชัน-ดีเมอร์คูเรชัน (Oxymercuration-Demercuration)

เป็นวิธีการเตรียมแอลกอฮอล์จากแอลคีนที่มีประโยชน์มาก ปฏิกิริยาประกอบด้วยสองขั้นตอนด้วยกันเรียกว่า oxymercuration-demercuration ในขั้นแรกแอลคีนทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกแอซีเตต (mercuric acetate  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ) ในของผสมระหว่างน้ำกับ THF ได้ hydroxyalkyl mercury compound ซึ่งจะถูกรีดิวส์ไปเป็นแอลกอฮอล์ได้ด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ดังสมการ

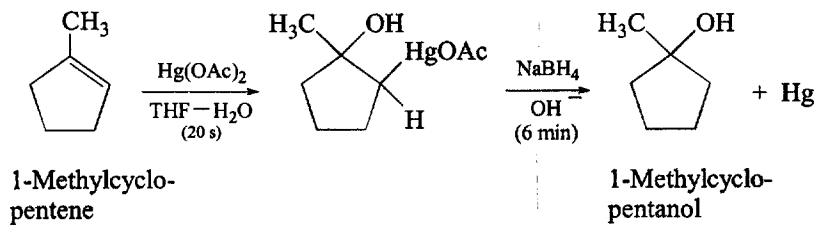
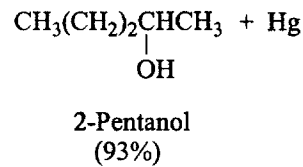
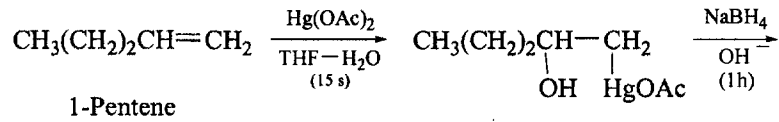
ขั้นที่ 1 : Oxymercuration



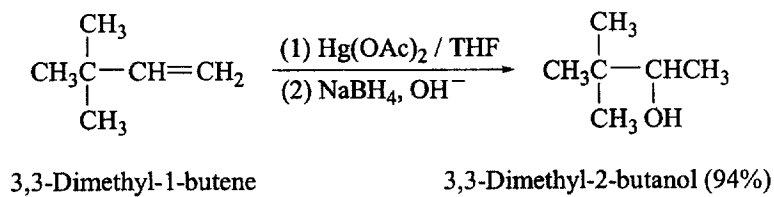
ขั้นที่ 2 : Demercuration



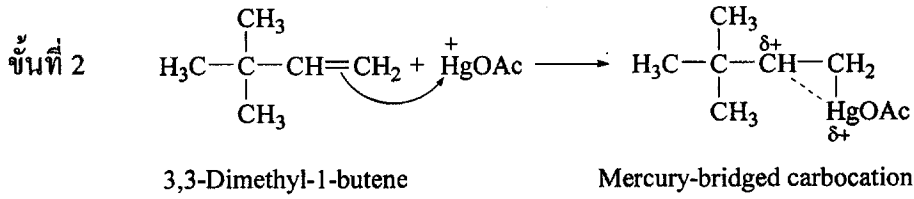
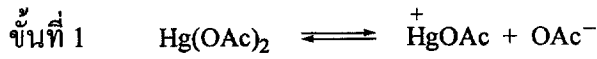
ปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถเกิดขึ้นภายในภาชนะเดียวกันในเวลาอันรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่า ในขั้นแรกจะใช้เวลาประมาณ 20 วินาที ถึง 10 นาที ในขณะที่ขั้นที่สองใช้เวลาน้อยกว่า 1 ชั่วโมง ปฏิกิริยาโดยรวมจะให้ผลิตภัณฑ์แอลกอฮอล์มากกว่า 90% ดังตัวอย่าง



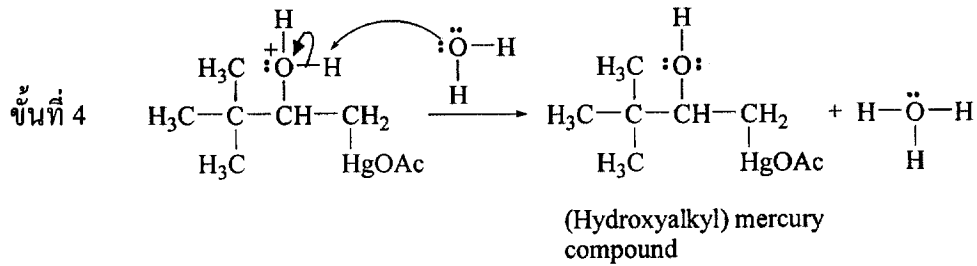
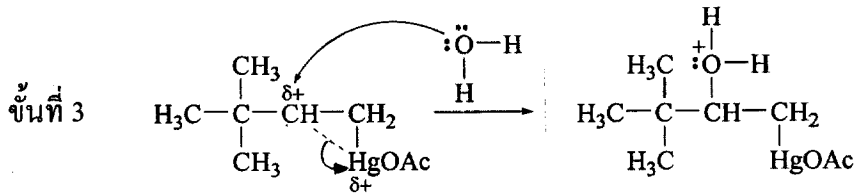
ในปฏิกิริยานี้มีโอกาสที่จะเกิดการจัดเรียงโครงสร้างของคาร์บอนใหม่ (rearrangement) น้อยมาก เมื่อนำ 3,3-dimethyl-1-butene มาทำปฏิกิริยาออกซิเมอรัเรชัน-ดีเมอรัเรชันพบว่าได้ 3,3-dimethyl-2-butanol เป็นหลัก ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาไฮเดรชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสิ้นเชิง จากการนำของผสมของผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas-Chromatography, GC) ปรากฏว่า ไม่พบ 2,3-dimethyl-2-butanol เลย



กลไกของปฏิกิริยาออกซิเมอร์คิวเรชันเป็นดังนี้

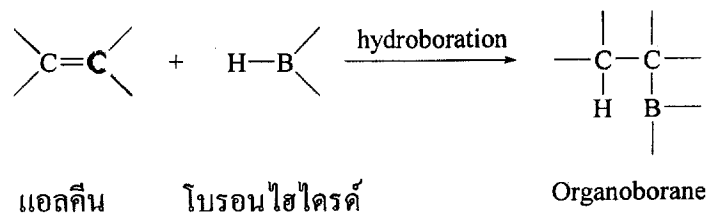


$\text{HgOAc}^+$  ไอออนจะรับคู่อิเล็กตรอนจากแอลคีนเกิด mercury-bridged carbocation โดยประจุบวกจะแชร์ระหว่าง 2° คาร์บอนและอะตอมของปรอท ประจุบนอะตอมของคาร์บอนมากพอที่จะเกิดการแทนที่ตามแบบมาร์คอฟนิกอฟ แต่ไม่มากพอที่จะเกิดปฏิกิริยาการจัดเรียงใหม่

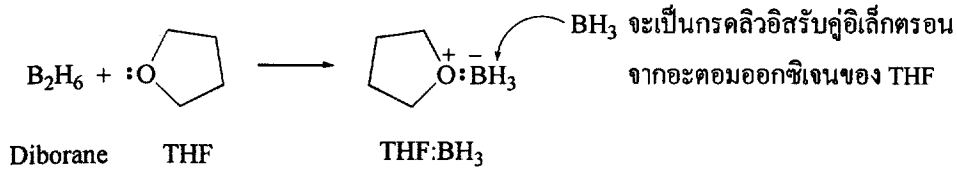


6.4.6. ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน (Hydroboration-Oxidation)

ปฏิกิริยาการเติม (addition) ไฮโดรเจน-โบรอนเข้าไปในโมเลกุลของแอลคีนตรงพันธะคู่โดยใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยาไดโบรเจน (diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) หรือสารละลาย THF :  $\text{BF}_3$  เป็นขั้นเริ่มต้นที่มีประโยชน์มากในการสังเคราะห์สารพวกแอลกอฮอล์ต่าง ๆ ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้เรียกว่า ไฮโดรโบเรชัน ดังสมการ



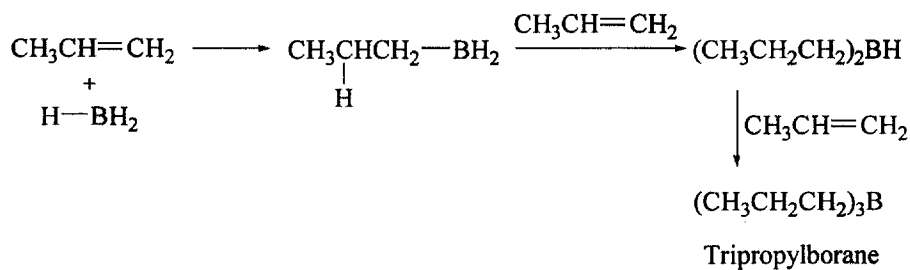
ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชันเกิดขึ้นได้เมื่อใช้โบรอนไฮไดรด์ ( $B_2H_6$ ) ซึ่งเรียกว่าไดโบเรน (diborane) ในทางปฏิบัติจะสะดวกมากหากใช้สารละลายไดโบเรนใน THF ไดโบเรนละลายใน THF โดยแต่ละโมเลกุลของไดโบเรนจะแตกตัวแล้วเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง  $BH_3$  (borane) กับ THF จำนวน 2 โมเลกุล ดังนี้



ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีในไดเอทิลอีเทอร์หรืออีเทอร์ตัวอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น “diglyme”  $[(CH_3OCH_2CH_2)_2O]$ , diethylene glycol dimethyl ether]

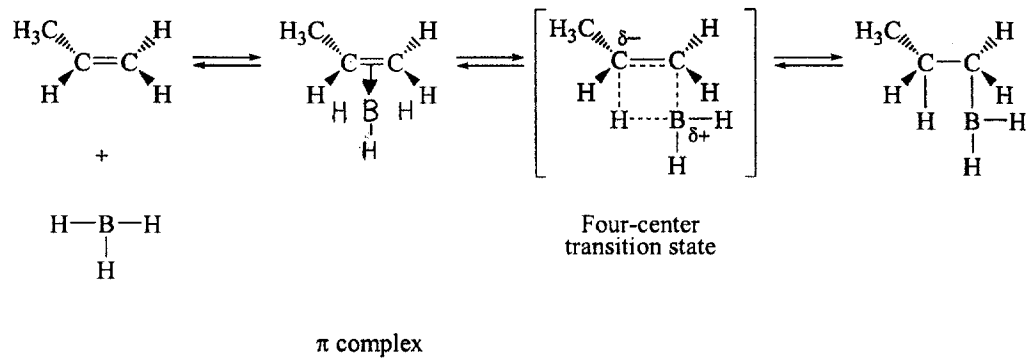
การใช้ไดโบเรนและแอลคิลโบเรนจะต้องระมัดระวังอย่างมากเนื่องจากสามารถลุกไหม้เองได้ในอากาศ (ให้เปลวสีเขียว) สำหรับสารละลาย THF:  $BH_3$  ที่อาจหาซื้อได้ทั่วไปนั้นถือว่ามีความอันตรายน้อยลง แต่ก็ต้องใช้ภายใต้ภาวะเฉื่อยด้วยความระมัดระวังเช่นกัน

เมื่อ 1-แอลคีน เช่น โพรปีนถูกทำปฏิกิริยากับ THF:  $BH_3$ , โบรอนไฮไดรด์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่เกิด tripropylborane

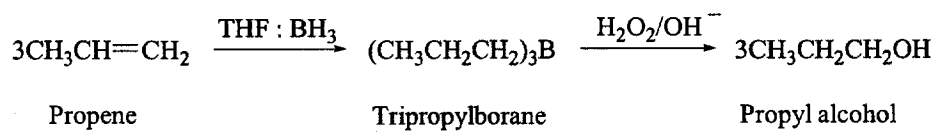


ในแต่ละขั้นของการทำปฏิกิริยาการเติมที่พันธะคู่ อะตอมของโบรอนจะเข้าไปจับคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนมากกว่า ดังนั้นปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชันจึงมีลักษณะเป็นการเข้าทำเฉพาะตำแหน่งในลักษณะที่ตรงข้ามกับหลักเกณฑ์ของมาร์คอฟนิกอฟ (anti-Markovnikov)

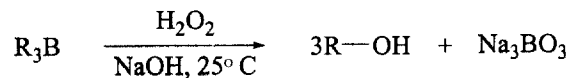
สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเติม  $BH_3$  เข้าไปที่พันธะนั้น น่าจะเริ่มจากการให้อิเล็กตรอนพายของพันธะคู่กับออร์บิทัล p ที่ว่างของ  $BH_3$  เกิดเป็น  $\pi$  complex ซึ่งเปลี่ยนเป็น cyclic four-center ในขั้น transition state โดยอะตอมของโบรอนจะเข้าไปจับอะตอมคาร์บอนที่มีหมู่คีตขวางน้อยกว่าพันธะที่กำลังจะเกิดใหม่และกำลังจะถูกทำลายแทนด้วยเส้นประ จากนั้นจะได้ alkylborane ดังสมการ



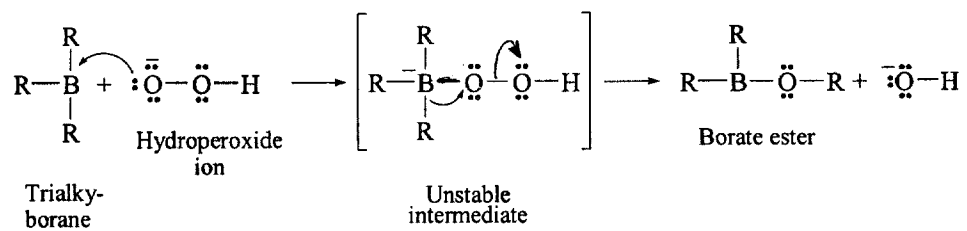
ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์ในการใช้สังเคราะห์แอลกอฮอล์ได้โดยนำ organoborane หรือ trialkyl borane ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในค่า



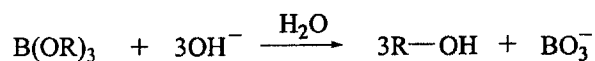
ในทางปฏิบัติ alkylborane ที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกแยกออกมา สารนี้จะถูกออกซิไดส์และไฮโดรไลซ์ต่อไปได้โดย



กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันเริ่มจากการเข้าไปเติมของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ไอออนที่อะตอมของโบรอนที่ขาดอิเล็กตรอน ดังนี้



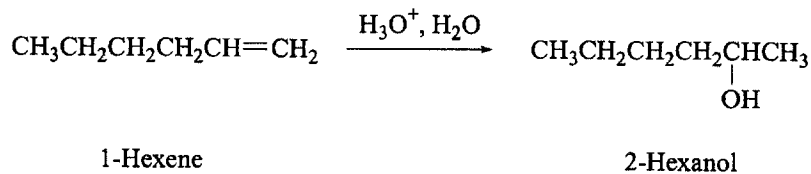
ขั้นตอนทั้งสองนี้จะเกิดขึ้นซ้ำๆ กัน จนหมู่แอลคิลไปจับกับอะตอมของออกซิเจนจนหมดได้ trialkyl borate จากนั้นจะถูกไฮโดรไลซ์ต่อไปจนได้แอลกอฮอล์และบอเรตไอออน



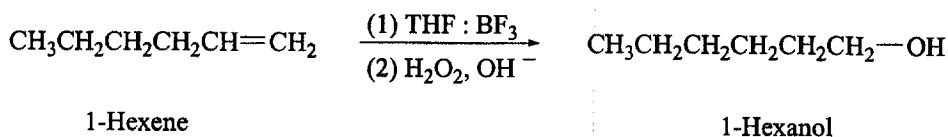
Trialkyl borate,  
an ester



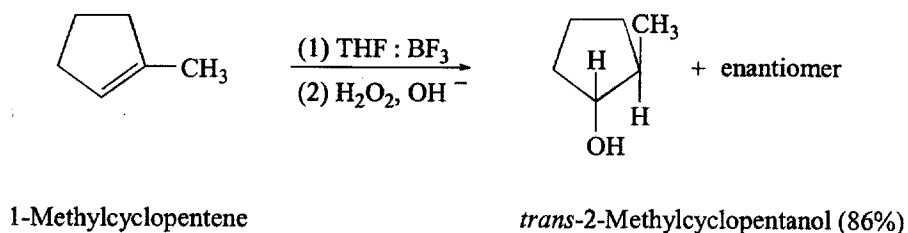
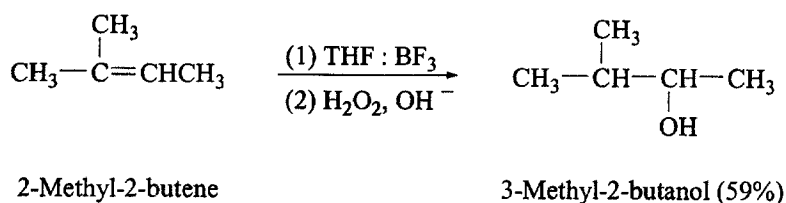
ปฏิกิริยาไฮโดรโบรชัน-ออกซิเดชัน จึงมีประโยชน์มากในการเตรียมแอลกอฮอล์ที่ไฮดรอกไซด์ไอออนเข้าไปจับในลักษณะที่ตรงข้ามกับปฏิกิริยาไฮเดรชันตามหลักเกณฑ์ของมาร์คอฟนิกอฟ (anti Markovnikov) ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮเดรชันเมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง หรือปฏิกิริยาออกซิเมอร์คูเรชัน-ดีเมอร์คูเรชันของ 1-pentene จะได้ 2-pentanol เป็นไปตามหลักเกณฑ์ของ Markovnikov



ตรงกันข้ามหากใช้ปฏิกิริยาไฮโดรโบรชัน-ออกซิเดชันจะได้ 1-hexanol เป็น anti Markovnikov ดังนี้



ตัวอย่างอื่น ๆ เช่น

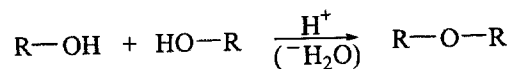


## 6.5 การสังเคราะห์อีเทอร์

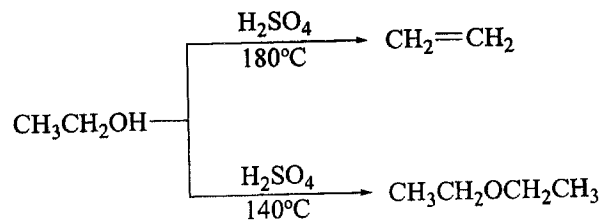
วิธีการสังเคราะห์อีเทอร์ที่สำคัญที่จะกล่าวถึงอย่างย่อ ๆ ในที่นี้มี 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาการขจัดน้ำระหว่าง โมเลกุลของแอลกอฮอล์และปฏิกิริยาวิลเลียมสัน

### 6.5.1. ปฏิกิริยาการขจัดน้ำระหว่างโมเลกุลของแอลกอฮอล์

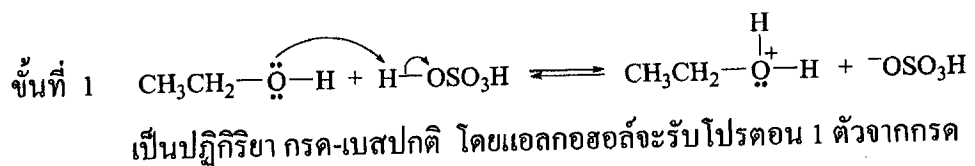
แอลกอฮอล์สามารถทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้แอลคีนตามที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 สำหรับ แอลกอฮอล์ปฐมภูมิอาจทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้อีเทอร์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

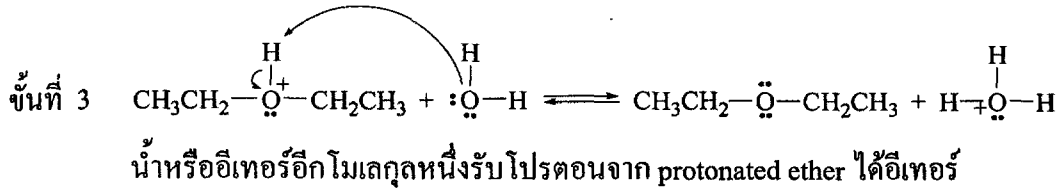
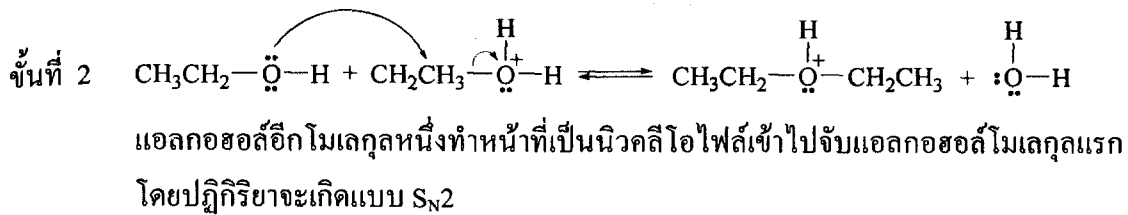


ปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้อีเทอร์นั้นจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อที่จะให้เกิดแอลคีน ปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อได้อีเทอร์นี้อาจใช้การกลั่นช่วยได้ ยกตัวอย่างเช่นการเตรียมเอธิลอีเทอร์ในเชิงพาณิชย์จะใช้ปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอธานอล เอธิลอีเทอร์จะเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่  $140^\circ\text{C}$  แต่หากปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาที่  $180^\circ\text{C}$  จะได้เอธิลีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

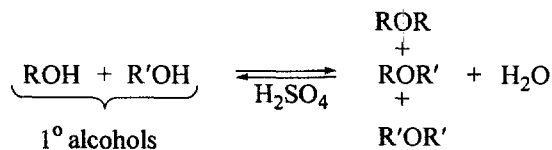


กลไกของปฏิกิริยาในการเกิดอีเทอร์ จะเป็นแบบ  $\text{S}_\text{N}2$  โดยโมเลกุลหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ และอีกโมเลกุลหนึ่งที่รับโปรตอนเข้าไป จะทำหน้าที่เป็นซับสเตรตดังนี้



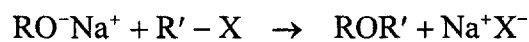
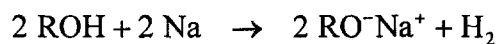


การสังเคราะห์อีเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการขจัดน้ำนี้ค่อนข้างมีขีดจำกัด คือหากตั้งต้นด้วยแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิจะได้เฉพาะแอลคีน และอีกประการหนึ่งวิธีนี้ไม่สามารถใช้เตรียมอีเทอร์ที่ไม่สมมาตรได้ เนื่องจากหากตั้งต้นด้วยแอลกอฮอล์สองชนิดที่แตกต่างกันแล้วผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีหลายชนิด ดังนี้

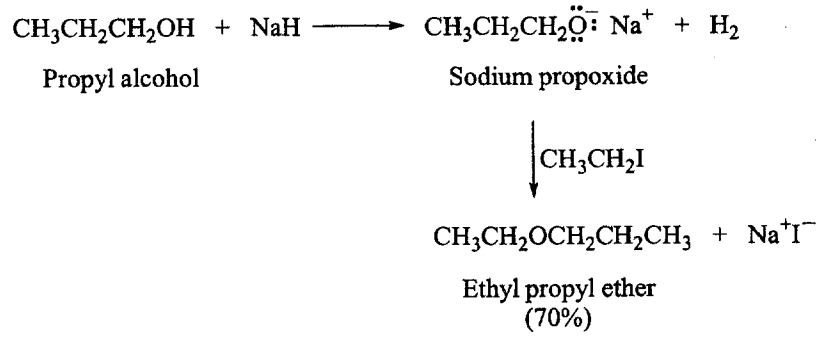


### 6.5.2. ปฏิกิริยาวิลเลียมสัน (The Williamson Synthesis of Ethers)

ปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดที่ใช้ในการเตรียมอีเทอร์ที่ไม่สมมาตร (หรือสมมาตรก็ได้) คือปฏิกิริยาการแทนที่ของอัลคิลเฮไลด์โดยใช้โซเดียมอัลคอกไซด์ เรียก วิลเลียมสัน ซินธิซิส (Williamson synthesis) ซึ่งมีสองขั้นตอน คือ เริ่มต้นด้วยการเตรียมโซเดียมอัลคอกไซด์จากปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับโลหะโซเดียม เสร็จแล้วตามด้วยปฏิกิริยาของโซเดียมอัลคอกไซด์ที่เตรียมได้ทำปฏิกิริยาต่อกับอัลคิลเฮไลด์ ดังสมการ

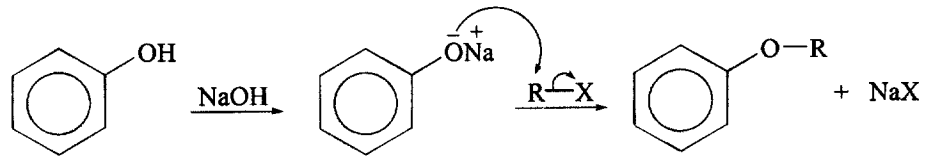


## ตัวอย่างของปฏิกิริยาวิลเลียมสัน

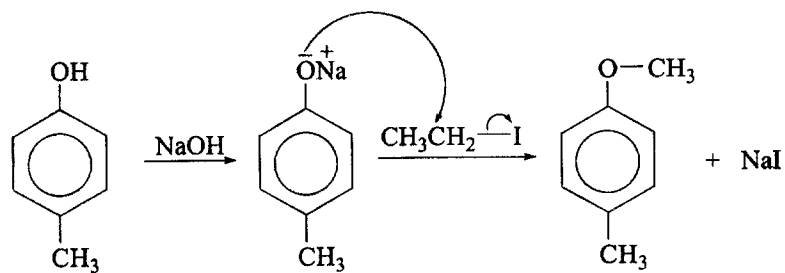


ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีเมื่อแอลคิลแฮไลด์ เป็นชนิดปฐมภูมิหรือเมธิล ถ้าซัลเฟอร์พวกนี้เป็นชนิดตติยภูมิจะเกิดปฏิกิริยาการจัดขึ้นด้วย

สารพวกฟีนอลสามารถเปลี่ยนเป็นสารพวกอีเทอร์ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาวิลเลียมสัน เนื่องจากฟีนอลมีความเป็นกรดมากกว่าแอลกอฮอล์ จึงเปลี่ยนไปเป็นโซเดียมฟีนอกไซด์ได้โดยการทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์

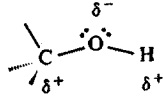


ตัวอย่าง เช่น



## 6.6 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ (Reactions of Alcohols)

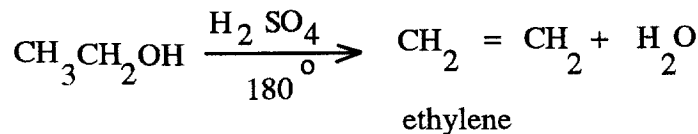
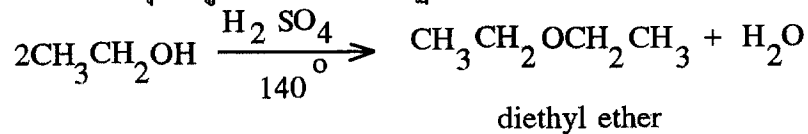
ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ส่วนมากเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดที่ตำแหน่งไฮดรอกซิล (-OH) เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลภายในโมเลกุลของแอลกอฮอล์ซึ่งมีออกซิเจนอยู่จะทำให้เกิดขั้วขึ้นทั้งที่คาร์บอนและไฮโดรเจนคือ



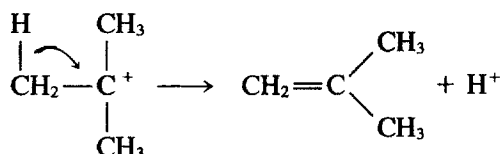
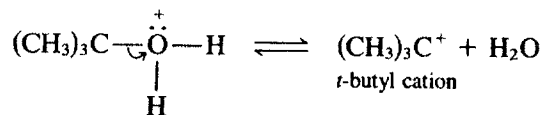
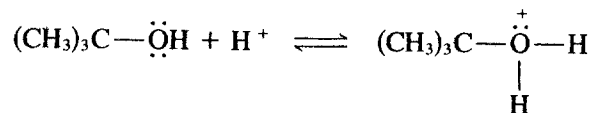
ดังนั้นปฏิกิริยาต่าง ๆ ของแอลกอฮอล์จึงเกี่ยวข้องกับการแตกพันธะของ C-O และพันธะ O-H เป็นส่วนใหญ่

### 6.6.1 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (Dehydration of Alcohols)

เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกที่เข้มข้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดหมู่ไฮดรอกซิลออกจากโมเลกุลที่ทำปฏิกิริยาออกมาเป็นน้ำ นั่นคือ เกิดการขจัดน้ำ (dehydration) ได้แอลคีนหรืออีเทอร์ ทั้งนี้แล้วแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเช่น



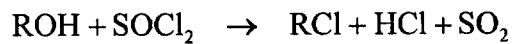
แต่ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ชนิด ตติยาภูมิ (tertiary alcohol, 3° R - OH) จะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ง่าย ที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ เกิดเป็นสารประกอบพวกแอลคีนเพียงอย่างเดียว จะไม่เกิดสารพวกอีเทอร์ขึ้นกลไกของปฏิกิริยาการขจัดน้ำจะเป็นแบบ E1 (ดูรายละเอียดในปฏิกิริยาของสารพวกอัลคิลเฮไลด์) ซึ่งมี 3 ขั้นตอน ดังสมการ



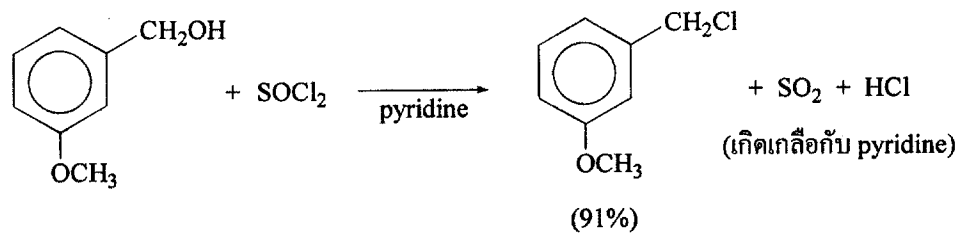
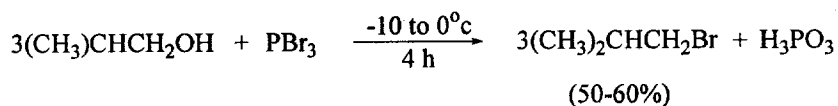
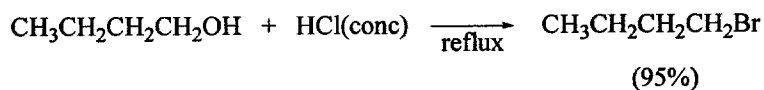
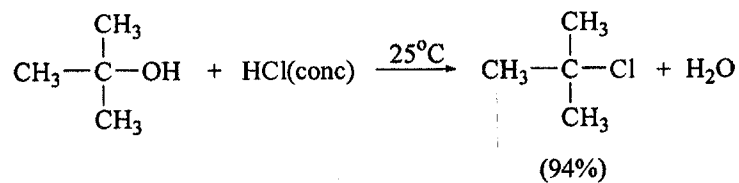
### 6.6.2 ปฏิกริยาการเปลี่ยนสารประกอบแอลกอฮอล์ให้เป็นสารประกอบพวอัลคิลเฮไลด์

#### (Conversion of Alcohols into Alkyl Halides)

แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยาหลายชนิดให้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเฮไลด์ ตัวเข้าทำปฏิกิริยาดังกล่าวที่พบบ่อย ๆ ได้แก่ ไฮโดรเจนเฮไลด์ (HCl, HBr, หรือ HI) ฟอสฟอรัสไตรโบรไมด์ (PBr<sub>3</sub>) และไธโอนิลคลอไรด์ (thionyl chloride - SOCl<sub>2</sub>) ดังสมการ

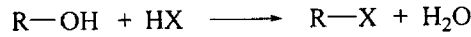


#### ตัวอย่าง



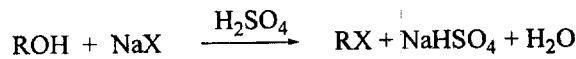
รายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าวจะกล่าวถึงโดยย่อตั้งแต่ต่อไปนี้เป็น

1. ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนแฮไลด์ เมื่อแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน แฮไลด์จะเกิดการแทนที่ได้แอลคิลแฮไลด์



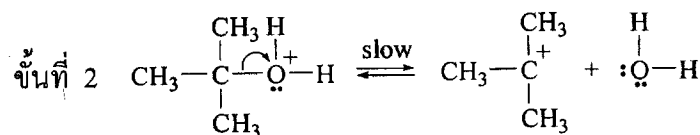
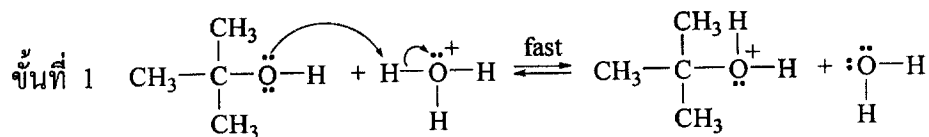
อันดับความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนแฮไลด์ เป็นดังนี้  $HI > HBr > HCl$  (ส่วน HF นั้นโดยทั่วไปจะไม่ทำปฏิกิริยา) ส่วนอันดับความว่องไวของแอลกอฮอล์จะเป็นดังนี้  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ < \text{เมธิล}$

ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่มีกรดเป็นตัวเร่ง ดังนั้นแอลกอฮอล์จะไม่ทำปฏิกิริยากับ NaCl, NaBr, NaI เมื่อไม่มีกรด แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอลคิลคลอไรด์ และโบรมไนด์ได้เมื่อทำปฏิกิริยากับไฮเดียมแฮไลด์ และกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่ง

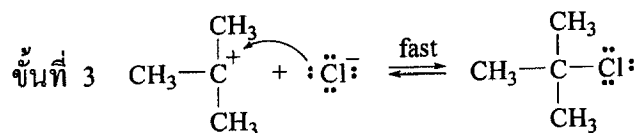


กลไกปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไฮโดรเจนแฮไลด์

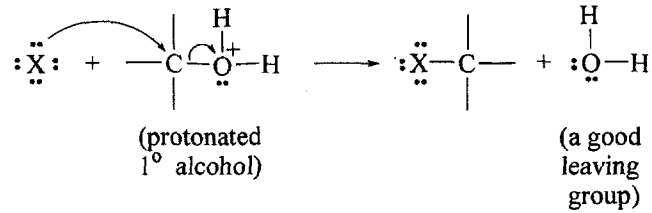
แอลกอฮอล์ตติยภูมิ ตติยภูมิ แอลิลิกแอลกอฮอล์ และเบนซิลิกแอลกอฮอล์ มีกลไกการทำปฏิกิริยาแบบ  $S_N1$  โดยในสองขั้นแรกมีกลไกเช่นเดียวกับปฏิกิริยาการขจัดน้ำ แอลกอฮอล์จะรับโปรตอนก่อน จากนั้นโมเลกุลจะแตกออกได้ คาร์โบแคทไอออนและน้ำ ดังนี้



ขั้นต่อไปคาร์โบแคทไอออนจะทำปฏิกิริยากับแฮไลด์ไอออน ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ได้แอลคิลแฮไลด์

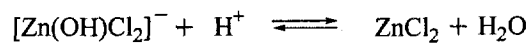
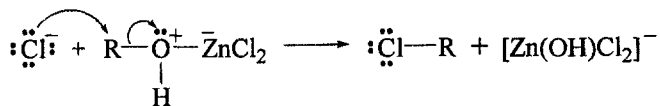
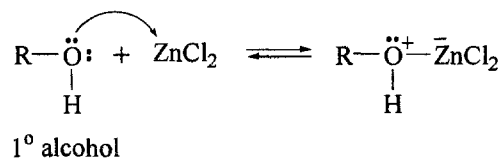


สำหรับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและเมธานอลจะทำปฏิกิริยาโดยมีกลไกแบบ  $S_N2$  โดยในขั้นแรก โมเลกุลแอลกอฮอล์จะรับโปรตอนเข้ามาได้เป็น protonated alcohol จากนั้นแฮไลด์ไอออนจะแทนที่โมเลกุลน้ำ



### ข้อยกเว้น

สำหรับคลอไรด์ไอออนเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อนกว่าโบรไมด์ และไอโอไดด์ไอออน ไฮโดรเจนคลอไรด์จึงไม่สามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และทุติยภูมิได้ ยกเว้นเมื่อมีกรดลิวอิส เช่น  $ZnCl_2$  หรือสารอื่นที่มีลักษณะคล้ายคลึงกัน  $ZnCl_2$  เป็นกรดลิวอิสที่ดี สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับแอลกอฮอล์ได้ โดยอะตอมของออกซิเจนจะให้คู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้แชร์กับอะตอมของสังกะสีทำให้เกิดกลุ่มที่จะหลุดออกไปง่ายกว่าโมเลกุลของน้ำ รีเอเจนต์ประกอบด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นและ  $ZnCl_2$  เรียกว่าลูคัสรีเอเจนต์ (Lucas reagent) เมื่อแอลกอฮอล์ปฐมภูมิทำปฏิกิริยากับลูคัสรีเอเจนต์ จะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ  $S_N2$





## 2. ปฏิกริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับ $\text{PBr}_3$

แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และแอลกอฮอล์ทุติยภูมิสามารถทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสไตรโบรไมด์ให้แอลคิล โบรไมด์ได้โดยไม่มีปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ของหมู่แอลคิล ดังสมการ

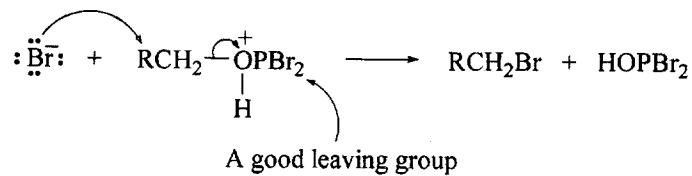


กลไกของปฏิกิริยา เกิดสองขั้นตอนดังนี้

(1) เกิด protonated alkyl dibromophosphate โดยแอลกอฮอล์ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ให้อิเล็กตรอนคู่แก่ฟอสฟอรัสไตรโบรไมด์

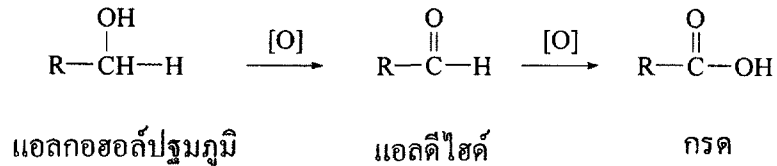


(2) โบรไมด์แอนไอออน ( $\text{Br}^-$ ) จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนแทนที่ หมู่  $\text{HOPBr}_2$  โดยมีกลไกปฏิกิริยาแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ดังสมการ

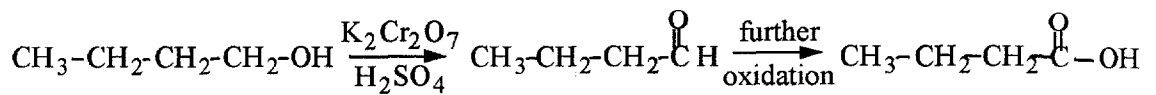


หมู่  $\text{HOPBr}_2$  สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้อีก จึงทำปฏิกิริยาต่อไปจนอะตอมของโบรมีนที่เกาะอยู่กับอะตอมของฟอสฟอรัสหมดไปจะได้แอลคิลโบรไมด์ 3 โมล และ  $\text{H}_3\text{PO}_3$  จากฟอสฟอรัสไตรโบรไมด์ 1 โมล

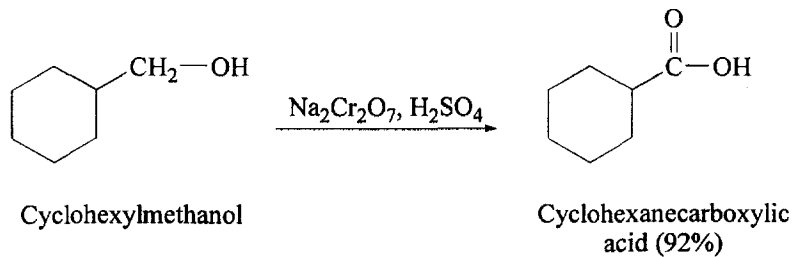
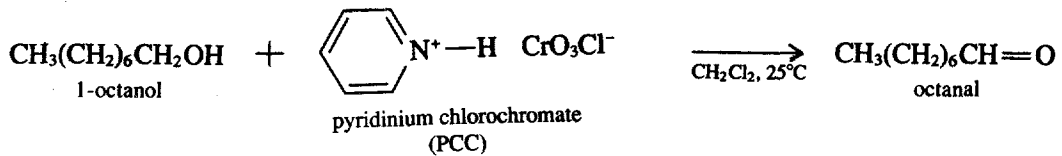
ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (primary alcohol) จะได้อัลดีไฮด์ (aldehyde) ซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อไปอีกได้ง่ายเป็นกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ดังสมการ



การที่จะให้ได้อัลดีไฮด์โดยตรงนั้นยาก เพราะอัลดีไฮด์ว่องไวต่อปฏิกิริยาถูกออกซิไดส์ได้ง่าย จะถูกออกซิไดส์ไปเป็นกรด เช่น



สำหรับแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมินี้ ถ้าต้องการให้ออกซิไดส์ไปเป็นสารประกอบอัลดีไฮด์เท่านั้น โดยไม่ถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกก็สามารถทำได้โดยใช้รีเอเจนต์พิเศษ คือ โครเมียมไตรออกไซด์พริดีนคอมเพล็กซ์ (chromium trioxide pyridine complex) หรือ พริดีเนียมคลอโรโครเมต (pyridinium chlorochromate, PCC) ตัวอย่างเช่น



### 3. ปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับ $\text{SOCl}_2$

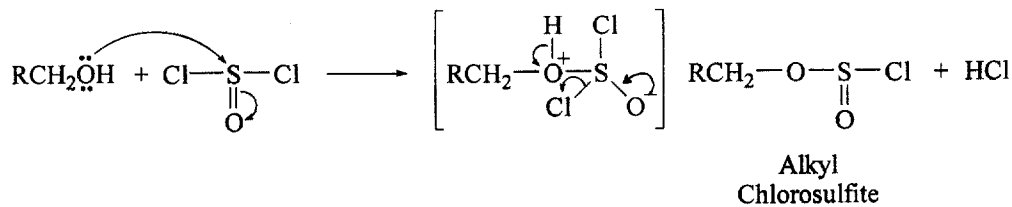
โซไอนิลคลอไรด์ ( $\text{SOCl}_2$ ) สามารถทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิไปเป็นแอลคิล คลอไรด์ได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการจัดเรียงใหม่ของหมู่แอลคิล



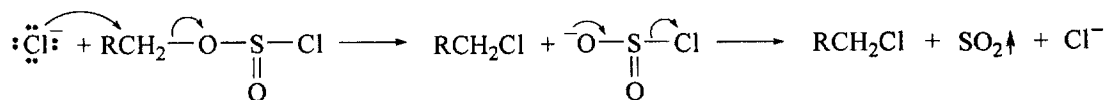
ปฏิกิริยานี้มีกรด  $\text{HCl}$  เกิดขึ้น ดังนั้นเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้น และทำให้ปฏิกิริยาเป็นกลาง โดยทั่วไปจึงมักเติมเอมีนชนิดตติยภูมิลงไปด้วย เอมีนจะทำปฏิกิริยากับ  $\text{HCl}$  ดังนี้



กลไกของปฏิกิริยา แอลกอฮอล์จะเข้าทำปฏิกิริยากับโซไอนิลคลอไรด์แอลคิลคลอโรซัลไฟต์ก่อน ดังสมการ



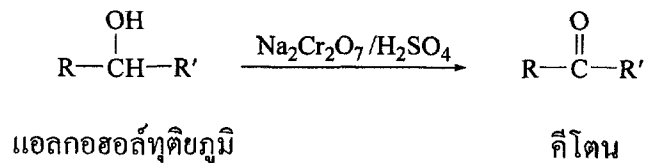
จากนั้นคลอไรด์แอนไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) (จากปฏิกิริยาของ  $\text{R}_3\text{N} + \text{HCl} \rightarrow \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{Cl}^-$ ) จะเข้าแทนที่แบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  ปล่อยหมู่  $\text{ClSO}_2$  ซึ่งเป็นหมู่ที่หลุดง่ายออกมาและจะสลายให้แก๊ส  $\text{SO}_2$  และ  $\text{Cl}^-$



#### 6.6.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

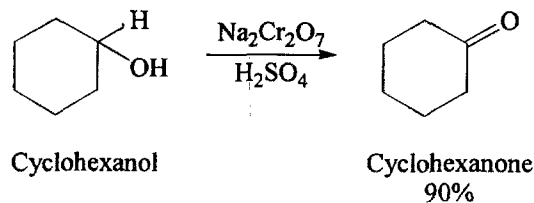
แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนที่มีไฮโดเจนอะตอมเกาะอยู่อย่างน้อย 1 อะตอม เช่น แอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และทุติยภูมิ สามารถถูกออกซิไดส์ได้ด้วยโครเมต (  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ) ในสารละลายกรด ผลผลิตที่ได้ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ จะถูกออกซิไดส์ได้คีโตนซึ่งจะถูกออกซิไดส์ต่อได้ยาก

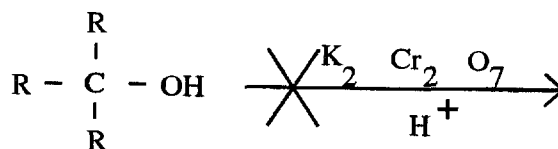


ตัวออกซิไดซิงเอเจนต์(oxidizing agents)ที่นิยมใช้คือ โครเมียมไตรออกไซด์ (chromiumtrioxide, CrO<sub>3</sub>) ในสารละลายกรดซัลฟูริกและอะซิโตน (acetone) ซึ่งมีชื่อเรียกว่า โจนส์รีเอเจนต์ (Jones' reagent) หรือ โซเดียมไดโครเมต (sodium dichromate, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ในสารละลายกรด

ตัวอย่างเช่น



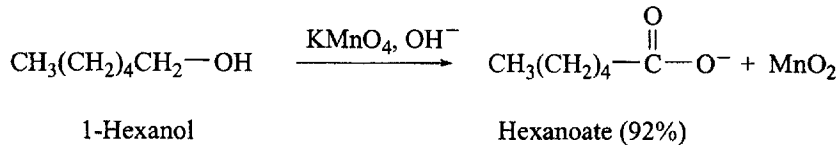
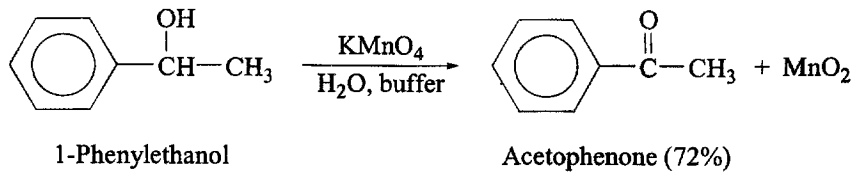
สำหรับแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิไม่มี H อะตอมเกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมตัวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



นอกจากนี้ยังมีวิธีการและรีเอเจนต์อื่นๆ ที่ได้รับการพัฒนามาเพื่อออกซิไดส์แอลกอฮอล์อีกหลายชนิด ตัวอย่างเช่น Collins reagent ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อนของโครเมียมไตรออกไซด์ และพีริดีน ซึ่งเป็นที่มาของ PCC

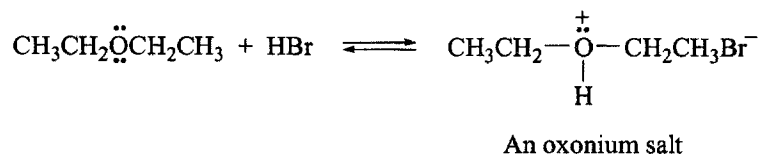
โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO<sub>4</sub>) เป็นทางเลือกที่ถูกลงกว่า เมื่อเทียบกับตัวออกซิไดส์พวกโครเมียมทั้งหลาย เปอร์แมงกาเนตจะออกซิไดส์แอลกอฮอล์ทุติยภูมิเป็นคีโตน และแอลกอฮอล์ปฐมภูมิเป็นกรดคาร์บอกซิลิก การออกซิไดส์ด้วยเปอร์แมงกาเนตนี้ต้องควบคุมปฏิกิริยาอย่างระมัดระวัง เพราะเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกล้าในโมเลกุลของสารมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลก็สามารถทำลายพันธะระหว่าง คาร์บอน - คาร์บอนได้สารละลาย KMnO<sub>4</sub> จึงไม่ค่อยจะนิยมใช้ใน

การสังเคราะห์นี้ เพราะจะได้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นหลายชนิดและมีเปอร์เซ็นต์ต่ำ ขั้นตอนในการทำสารให้บริสุทธิ์ก็ค่อนข้างยาก ตัวอย่างเช่น

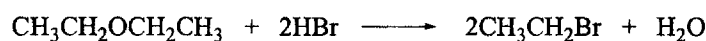


### 6.7 ปฏิกิริยาของอีเทอร์

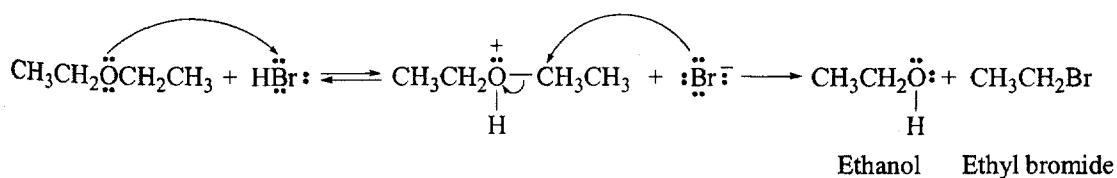
อีเทอร์เป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา ไม่ทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์เป็นส่วนมาก และไม่ทำปฏิกิริยากับกรดเจือจาง หรือกรดอ่อน แต่สามารถทำปฏิกิริยากับกรดแก่ได้ เนื่องจากอะตอมออกซิเจนในอีเทอร์ มีสมบัติเป็นเบสอ่อน จึงทำปฏิกิริยากับสารที่ให้โปรตอนได้เกิดเกลือออกโซเนียม (oxonium salt)



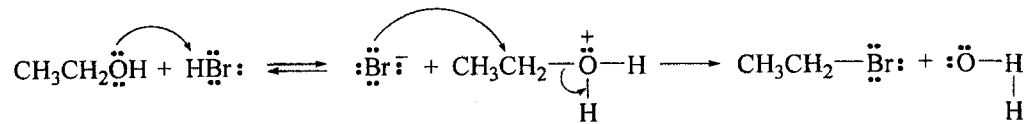
ดังนั้นเมื่อนำไดเอทิลอีเทอร์ไปให้ความร้อนกับกรดแก่มากๆ เช่น HI, HBr และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> จะเกิดปฏิกิริยาโดยพันธะระหว่างคาร์บอน-ออกซิเจนจะแตกออก ตัวอย่างเช่นเมื่อนำไดเอทิลอีเทอร์ไปทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรโบรมิก เข้มข้นและร้อนจะได้เอทิลโบรมไนด์ ดังสมการ



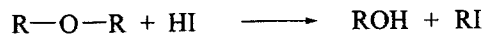
กลไกของปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเกิดออกโซเนียมไอออน จากนั้นโบรมไนด์ไอออนจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 เกิด เอทิลโบรมไนด์ และเอทานอล ดังสมการ



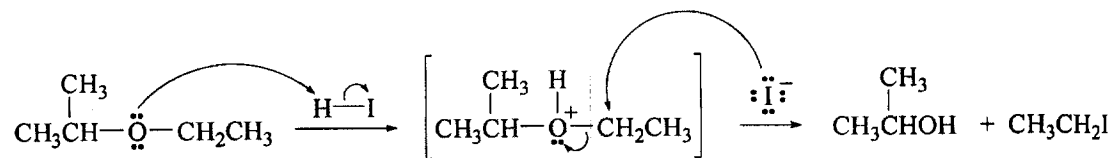
ขั้นต่อไปเอธานอลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ HBr เกิดเอธิลโบรไมด์เป็นโมเลกุลที่สอง ดังสมการ



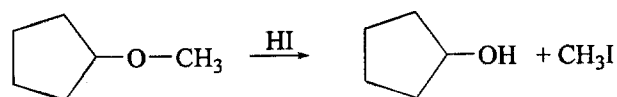
แต่ถ้านำอีเทอร์มาทำปฏิกิริยากับ HI เข้มข้นและเย็นจะได้แอลคิลไอโอไดด์และแอลกอฮอล์



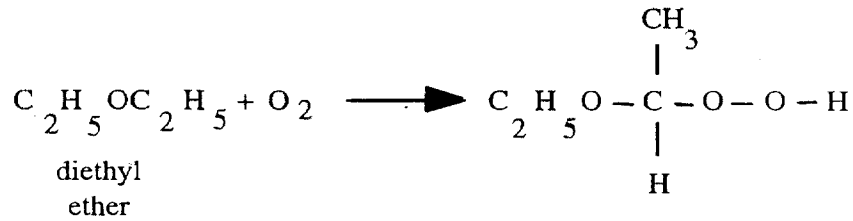
ถ้าเป็นอีเทอร์ที่ไม่สมมาตร ประกอบด้วยหมู่แอลคิลปฐมภูมิและทุติยภูมิจะเกิดปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 โดยไอโอไดด์ไอออนจะไปจับอะตอมคาร์บอนของแอลคิลชนิดปฐมภูมิ ส่วนอะตอมของออกซิเจน จะยังอยู่กับหมู่แอลคิลที่เป็นชนิดทุติยภูมิ ดังสมการ



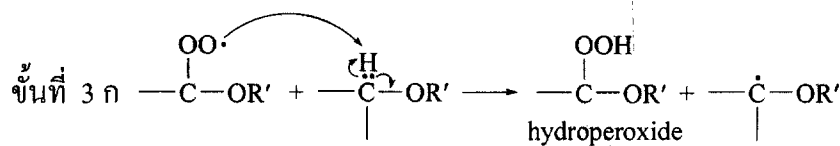
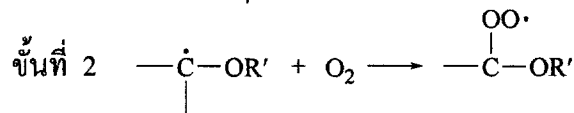
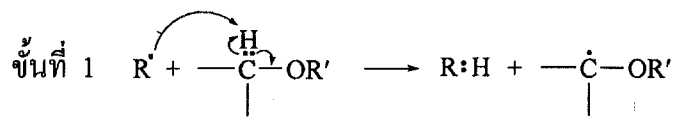
ตัวอย่าง



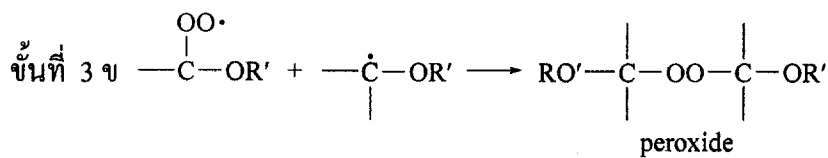
อีเทอร์เมื่อทิ้งปล่อยไว้ในอากาศนาน ๆ มันมีความโน้มเอียงที่จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสารพวกเปอร์ออกไซด์ (peroxides) และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่ระเบิดได้ เรียกว่าเกิดออกซิเดชัน (autoxidation) ดังสมการ



กลไกของปฏิกิริยา autoxidation เกิดเป็นขั้น ๆ ดังนี้



หรือ

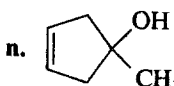
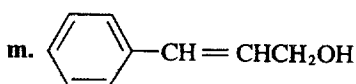
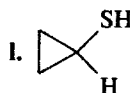
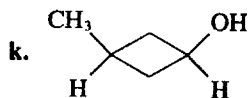
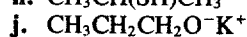
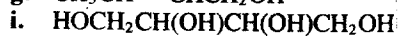
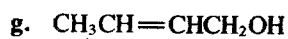
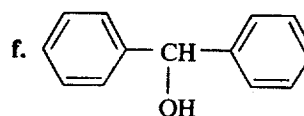
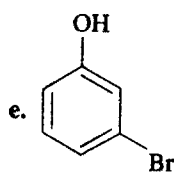
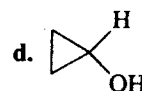
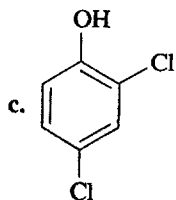
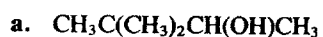


ดังนั้นเมื่ออีเทอร์ถูกทิ้งไว้นาน ๆ ปริมาณออกซิเจนในอากาศที่มีอยู่ในขวดก็ถือว่ามากพอที่จะทำให้เกิดกระบวนการ autoxidation ดังกล่าว hydroperoxide และ peroxide ที่เกิดขึ้น อาจจะเบิดอย่างรุนแรงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำไปกลั่นแยกอีเทอร์ จากของผสมที่ได้จากการสกัด

## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 6

## Alcohols, Phenols and Ethers

1. จงเรียกชื่อสารต่อไปนี้ตามระบบ IUPAC



2. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารที่มีชื่อต่อไปนี้

(a.) 2,2-dimethyl-1-butanol

(b.) 0-bromophenol

(c.) 2,3-pentanediol

(d.) 2-phenylethanol

(e.) ethyl nitrate

(f.) tricyclopropylmethanol

(g.) sodium ethoxide

(h.) 1-methylcyclopentanol

(I.) trans-2-methylcyclopentanol

(j.) 2-butanol

(k.) 2-methyl-2-propen-1-ol

(l.) 2-cyclohexenol

(m.) Tetrahydrofuran

(n.) 2-Ethoxypentane

(o.) Ethylphenyl ether

(p.) Diisopropyl ether

(q.) 2-Ethoxyethanol



3. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละข้อดังต่อไปนี้

- |  |   |
|--|---|
| a. 2-methyl-2-butanol + HCl                                      | b. 1-pentanol + Na                                |
| c. cyclopentanol + PBr <sub>3</sub>                              | d. 1-phenylethanol + SOCl <sub>2</sub>            |
| e. 1-methylcyclopentanol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , heat | f. 1-pentanol + aqueous NaOH                      |
| g. 1-octanol + HBr + ZnBr <sub>2</sub>                           | h. 1-pentanol + CrO <sub>3</sub> , H <sup>+</sup> |
| i. 2-cyclohexylethanol + PCC                                     |   |

4. จงแสดงวิธีการเตรียมสารจากสารตั้งต้นในแต่ละข้อดังต่อไปนี้โดยใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม  
เข้าทำปฏิกิริยาค้าง

- (a) Cyclohexanol → chlorocyclohexane  
 (b) Cyclohexene → chlorocyclohexane  
 (c) 1-Methylcyclohexene → 1-bromo-1-methylcyclohexane  
 (d) 1-Methylcyclohexene → trans-2-methylcyclohexanol  
 (e) 1-Bromo-1-methylcyclohexane → cyclohexylmethanol

5. จงเขียน โครงสร้างและชื่อที่ถูกต้องของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ 1-butanol กับตัวเข้าทำ  
ปฏิกิริยา (reagents) . ในแต่ละข้อต่อไปนี้

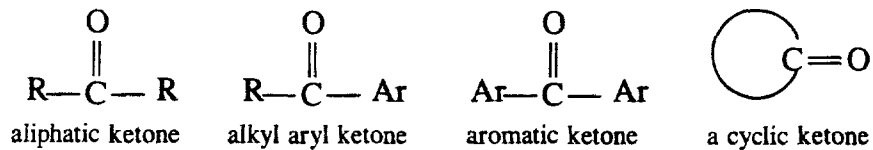
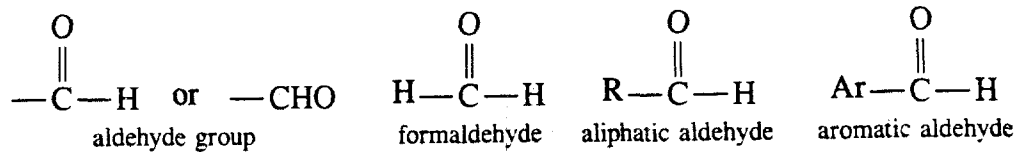
- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| (a) Sodium hydride                        | (f) Product of (d), then KI    |
| (b) Sodium hydride, then 1-bromopropane   | (g) Phosphorus trichloride     |
| (c) Methanesulfonyl chloride and base     | (h) Thionyl chloride           |
| (d) p-Toluenesulfonyl chloride            | (i) Sulfuric acid at 140° C    |
| (e) Product of (c), then sodium methoxide | (j) Refluxing concentrated HBr |

## บทที่ 7

### แอลดีไฮด์และคีโตน (Aldehydes and Ketones)

แอลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group  $\text{C}=\text{O}$ ) เป็นหมู่ฟังก์ชันนัลสูตรทั่วไปของ  
แอลดีไฮด์ คือ  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  และสูตรทั่วไปของคีโตนคือ  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$

จะเห็นว่าข้อแตกต่างของแอลดีไฮด์กับคีโตนก็คือในโมเลกุลของแอลดีไฮด์นั้นมีไฮโดรเจน  
อะตอมอย่างน้อยหนึ่งอะตอมเกาะอยู่กับอะตอมของคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ส่วนในโมเลกุลของ  
คีโตนหมู่คาร์บอนิลจะเกาะอยู่กับหมู่แอลคิล 2 หมู่ ดังตัวอย่าง



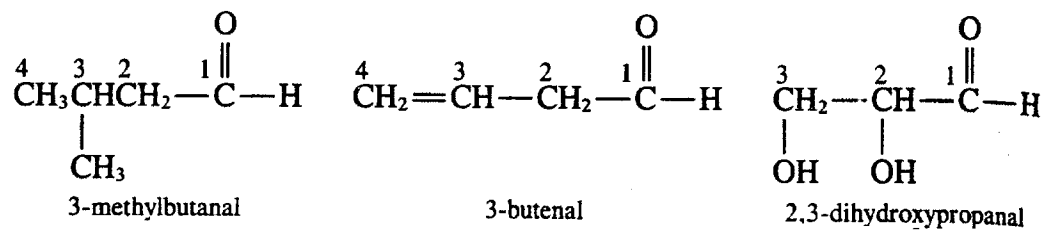
#### 7.1 การเรียกชื่อแอลดีไฮด์และคีโตน (Nomenclature of Aldehydes and Ketones)

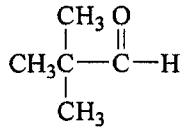
การเรียกชื่อสามัญ แอลดีไฮด์โมเลกุลนั้น ๆ มักเรียกชื่อตามชื่อกรดซึ่งได้มาจากการออกซิไดซ์  
แอลดีไฮด์นั้น ๆ โดยตัดคำ -ic acid ท้ายชื่อสามัญของกรดออก แล้วเติมคำว่า aldehyde เข้าไปแทนดัง  
แสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 การเรียกชื่อสามัญของแอลดีไฮด์ตามชื่อกรดคาร์บอกซิลิกที่ได้จากการออกซิไดส์แอลดีไฮด์นั้น

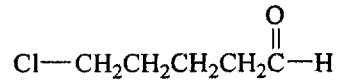
แอลดีไฮด์		กรดคาร์บอกซิลิกที่ได้	
ชื่อสามัญ	สูตรโครงสร้าง	ชื่อสามัญ	สูตรโครงสร้าง
Formaldehyde	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Formic acid	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Acetaldehyde	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Acetic acid	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Propionaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Propionic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Butyraldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Butyric acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Isobutyraldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CHC}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutyric acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CHC}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Valeraldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Valeric acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

การเรียกชื่อแอลดีไฮด์ตามระบบ IUPAC ได้ตัด e ตัวสุดท้ายที่เป็นชื่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออก แล้วเติม -al เข้าไปแทน แล้วระบุตำแหน่งของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะกับโซ่หลัก ให้เริ่มนับโดยให้คาร์บอนของหมู่แอลดีไฮด์เป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ เช่น

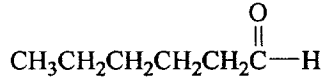




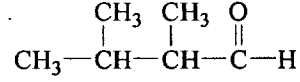
2,2-Dimethylpropanal



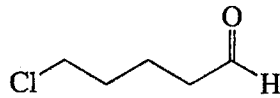
5-Chloropentanal



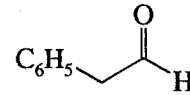
Hexanal



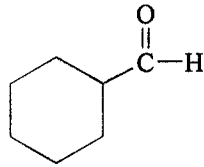
2,3-Dimethylbutanal



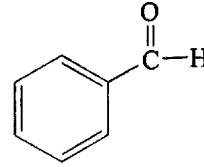
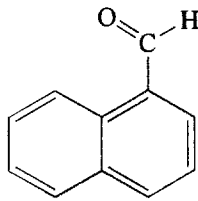
5-Chloropentanal

Phenylethanal  
(phenylacetaldehyde)

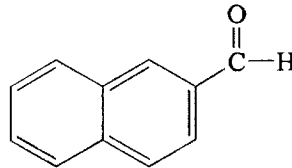
กรณีที่มีหมู่แอลดีไฮด์เกาะอยู่กับสารประกอบที่เป็นวงจะเรียกชื่อของหมู่แอลดีไฮด์นี้ว่า คาร์บัลดีไฮด์ (carbaldehyde) โดยเรียกชื่อของสารประกอบที่เป็นวงก่อนแล้วจึงต่อท้ายคำว่าคาร์บัลดีไฮด์ เช่น



Cyclohexanecarbaldehyde

Benzenecarbaldehyde  
(ชื่อสามัญ เรียก benzaldehyde)

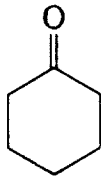
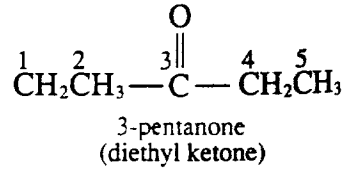
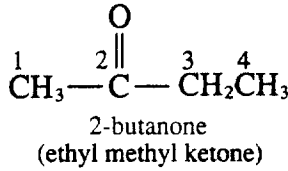
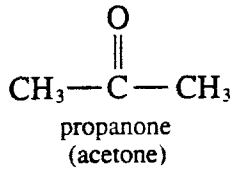
1-Naphthalenecarbaldehyde



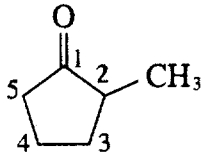
2-Naphthalenecarbaldehyde

สำหรับ  $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  ชื่อสามัญ benzaldehyde จะนิยมเรียกมากกว่า benzenecarbaldehyde ซึ่งในที่นี้เราจะใช้ชื่อสามัญ benzaldehyde ทั้งหมด

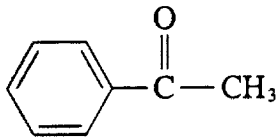
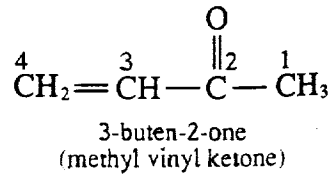
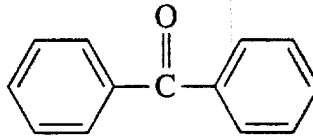
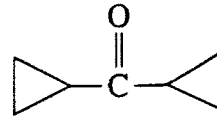
สำหรับคีโตน การเรียกชื่อสามัญให้เรียกชื่อหมู่แอลคิลหรือหมู่แอลริลทั้งสองหมู่ก่อนโดยเรียงลำดับตามตัวอักษร แล้วลงท้ายด้วยคำว่า -ketone ดังชื่อที่อยู่ในวงเล็บ การเรียกชื่อคีโตนตามระบบ IUPAC ให้ตัด -e ตัวสุดท้ายที่เป็นชื่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออก แล้วเติม -one เข้าไปแทนและให้ระบุตำแหน่งของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะกับโซ่หลัก โดยให้นับตำแหน่งเริ่มจากปลายด้านที่ทำให้หมู่คาร์บอนิลมีเลขน้อยที่สุด เช่น



cyclohexanone



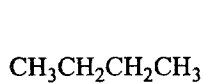
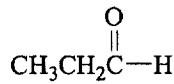
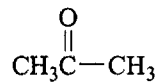
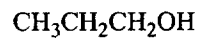
2-methylcyclopentanone

acetophenone  
(methyl phenyl ketone)benzophenone  
(diphenyl ketone)

dicyclopropyl ketone

## 7.2 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลดีไฮด์และคีโตน (Physical Properties of Aldehydes and Ketones)

สารประกอบพวกแอลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิลซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว (polar group) มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแบบไดโพลขั้ว-ไดโพล ดังนั้นจึงทำให้อัลดีไฮด์และคีโตนมีจุดเดือดสูงกว่าพวกไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจากว่าทั้งอัลดีไฮด์และคีโตนไม่มีการก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลจึงทำให้มีจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน เช่น

Butane  
bp = 0.5°CPropanal  
bp = 49°CAcetone  
bp = 56.1°C1-Propanol  
bp = 97.2°C

หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์และคีโตนมีออกซิเจนอะตอมที่สามารถก่อพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ดังนั้น จึงทำให้อัลดีไฮด์และคีโตนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น อะซีโตน (acetone) และอะเซตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ละลายน้ำได้ดีทุกสัดส่วน แต่เมื่ออัลดีไฮด์และคีโตนมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น การละลายในน้ำก็จะลดลง ดังแสดงในตารางที่ 7.2

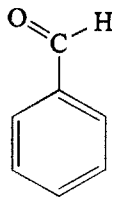
ตารางที่ 7.2 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลดีไฮด์กับคีโตน

สูตรโครงสร้าง	ชื่อ	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความสามารถใน การละลายน้ำ
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Formaldehyde	-92	-21	ละลายได้ดีมาก
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Acetaldehyde	-125	21	ละลายได้ทุกส่วน
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Propanal	-81	49	ละลายได้ดีมาก
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Butanal	-99	76	ละลายได้
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Pentanal	-91.5	102	ละลายได้เล็กน้อย
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Hexanal	-51	131	ละลายได้เล็กน้อย
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Benzaldehyde	-26	178	ละลายได้เล็กน้อย
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Phenylacetaldehyde	33	193	ละลายได้เล็กน้อย
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Acetone	-95	56.1	ละลายได้ทุกส่วน
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butanone	-86	79.6	ละลายได้ดีมาก
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Pentanone	-78	102	ละลายได้

ตารางที่ 7.2 คุณสมบัติทางกายภาพของแอลดีไฮด์กับคีโตน (ต่อ)

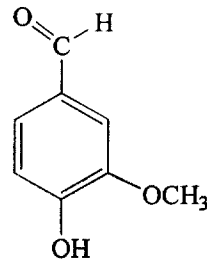
สูตรโครงสร้าง	ชื่อ	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความสามารถในการละลายน้ำ
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3-Pentanone	-39	102	ละลายได้
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Acetophenone	21	202	ไม่ละลาย
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	Benzophenone	48	306	ไม่ละลาย

สารประกอบอะโรมาติกแอลดีไฮด์บางชนิดสกัดได้จากธรรมชาติและมีกลิ่นหอม



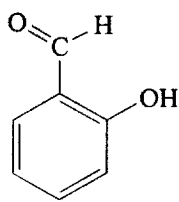
Benzaldehyde

สกัดได้จากอัลมอนด์ (bitter almonds)



4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin)

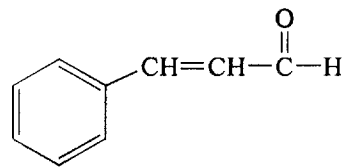
สกัดได้จากฝักของต้นวานิลลา (vanilla beans)



2-Hydroxybenzaldehyde

(Salicylaldehyde)

สกัดได้จาก meadowsweet



Cinnamaldehyde

สกัดได้จากอบเชย (cinnamon)

สารพวกแอลดีไฮด์บางตัวมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมเคมีมาก เช่น ฟอรั่มัลดีไฮด์ (formaldehyde) เป็นแก๊สซึ่งละลายน้ำได้ดี สารละลาย 37% ของฟอรั่มัลดีไฮด์ในน้ำ เรียกฟอรั่มาลิน (formalin) มีกลิ่นเหม็นฉุนใช้ดองซากสัตว์และฉีดศพไม่ให้เน่าเปื่อย และใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก สำหรับสารพวกคีโตนส่วนใหญ่ใช้เป็นตัวทำละลาย เช่น อะซีโตน (acetone) ใช้เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับละลายสีทาน้ำมันชนิดเงาต่าง ๆ และไขมัน

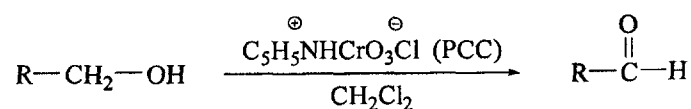
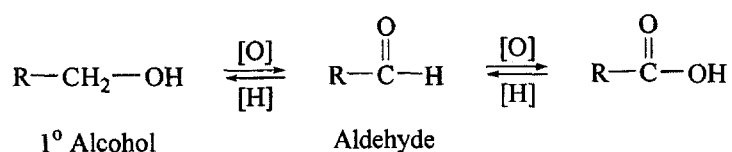
### 7.3 การสังเคราะห์แอลดีไฮด์ (Synthesis of Aldehydes)

วิธีการสังเคราะห์แอลดีไฮด์ ที่ดี 2 วิธี ได้กล่าวถึงไปแล้ว คือ ปฏิกริยาการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ และปฏิกริยาการออกซิเดชันของแอลคีน ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์แอลดีไฮด์ทั้ง 2 วิธีนี้ จะกล่าวถึงอีกครั้งเพียงย่อ ๆ เท่านั้น สำหรับการสังเคราะห์แอลดีไฮด์โดยวิธีรีดักชันของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกด้วย lithiumtri tert butoxyaluminum hydride [(LiAlH(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] และ diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H) เป็นปฏิกริยาในขั้นสูงจะกล่าวถึงรายละเอียดเพียงย่อ ๆ เท่านั้นเช่นกัน

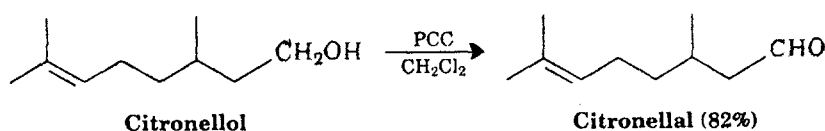
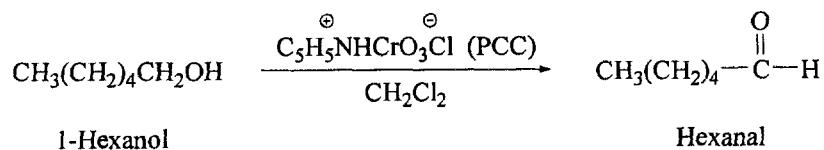
#### 1. ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิ (oxidation of primary alcohols)

ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิด้วยรีเอเจนต์พิเศษ คือ พิริดีเนียมคอลลโรโครเมทหรือพีซีซี (pyridinium chlorochromate, PCC) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อนในสารละลาย dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ได้แอลดีไฮด์

แต่ถ้าใช้ตัวออกซิไดส์ที่แรงจะได้กรดคาร์บอกซิลิก ดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 6



ตัวอย่าง

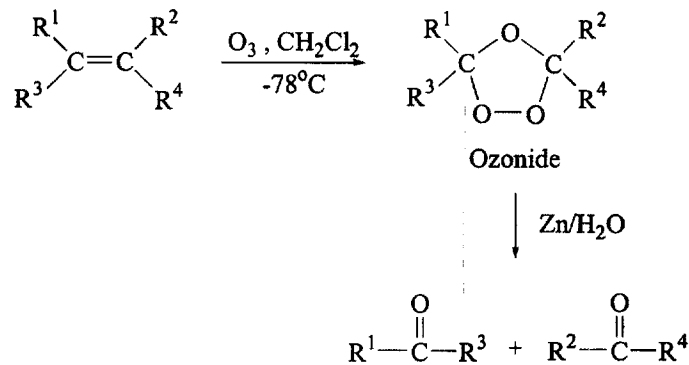




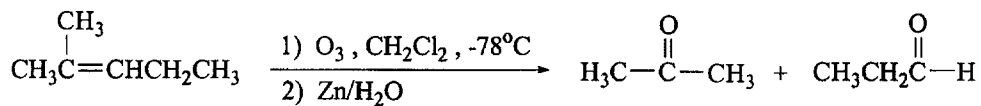
## 2. การสังเคราะห์แอลดีไฮด์จากปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของแอลคีน

### (Aldehydes by Ozonolysis of Alkenes)

ปฏิกิริยาโอโซนไลซิส เป็นปฏิกิริยาที่มีประโยชน์มาก เป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลคีนกับโอโซนเกิดเป็นโอโซนไนด์ ซึ่งไม่เสถียรจะถูกรีดิวซ์ด้วยสังกะสีในน้ำ ได้เป็นสารประกอบคาร์บอนิล ซึ่งอาจเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตนก็ได้ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นแอลคีน ถ้าคาร์บอนของแอลคีนมีไฮโดรเจนเกาะอยู่อย่างน้อยหนึ่งตัวก็จะได้แอลดีไฮด์ ดังตัวอย่าง



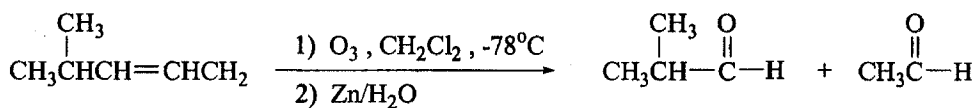
ตัวอย่าง



2-Methyl-2-pentene

Propanone  
(acetone)

Propanal

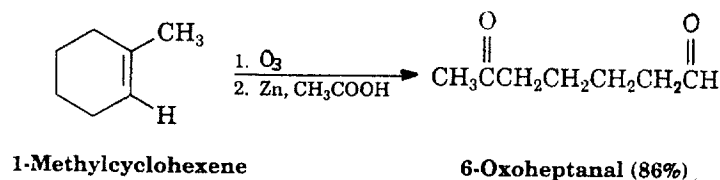


4-Methyl-2-pentene

2-Methylpropanal  
(isobutyraldehyde)

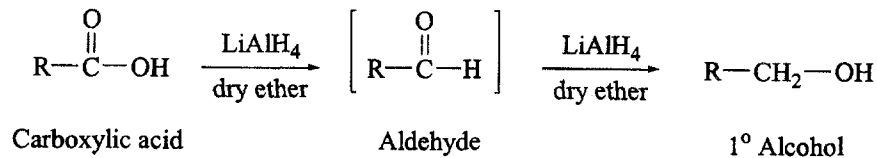
Ethanal  
(acetaldehyde)

(ดูรายละเอียดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน)

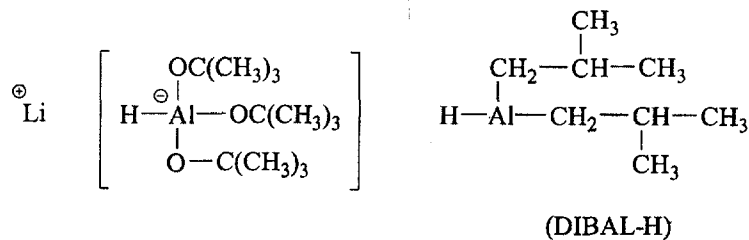


### 3. การสังเคราะห์แอลดีไฮด์จากปฏิกิริยารีดักชันของอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

การสังเคราะห์แอลดีไฮด์จากการรีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิก โดยตรงในทางปฏิบัติ จะไม่รีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิกโดยตรง เนื่องจากการรีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิกเป็นแอลดีไฮด์จะต้องใช้  $\text{LiAlH}_4$  หรือ LAH (lithium aluminium hydride) ซึ่งการใช้  $\text{LiAlH}_4$  นี้จะทำให้แอลดีไฮด์ถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ทั้งนี้เพราะ LAH เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง และแอลดีไฮด์สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่าย

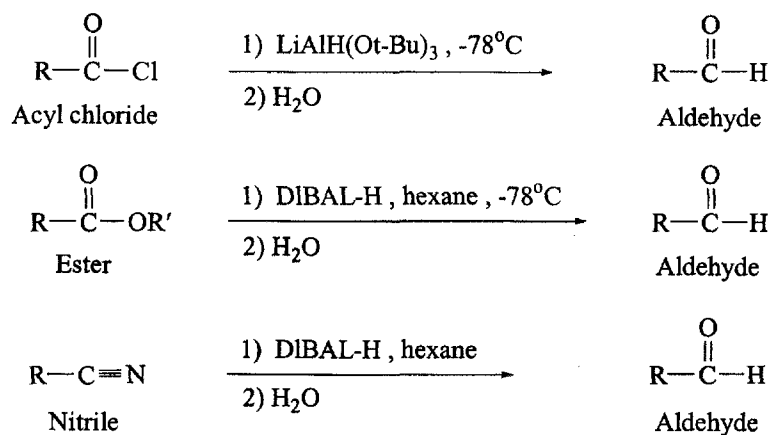


ดังนั้นถ้าต้องการจะสังเคราะห์แอลดีไฮด์จึงควรจะใช้ตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่า LAH คือ อนุพันธ์ของ  $\text{AlH}_3$  ซึ่งสามารถรีดิวซ์ อนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก คือ เอซิลคลอไรด์, เอสเทอร์ และไนทริล

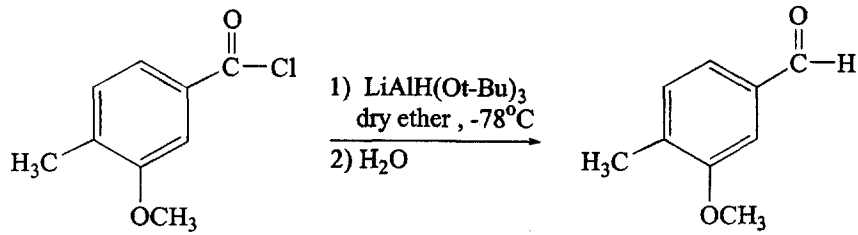


เป็น แอลดีไฮด์ได้ เพราะทั้งเอซิลคลอไรด์ เอสเทอร์ และไนทริลถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่ากรดคาร์บอกซิลิก ตัวรีดิวซ์ที่ใช้ได้แก่ lithium tri-*tert*-butoxy aluminium hydride และ Diisobutyl aluminium hydride (DIBAL-H)

ปฏิกิริยการรีดิวซ์เอซิลคลอไรด์, เอสเทอร์ และไนทริลเป็นดังนี้

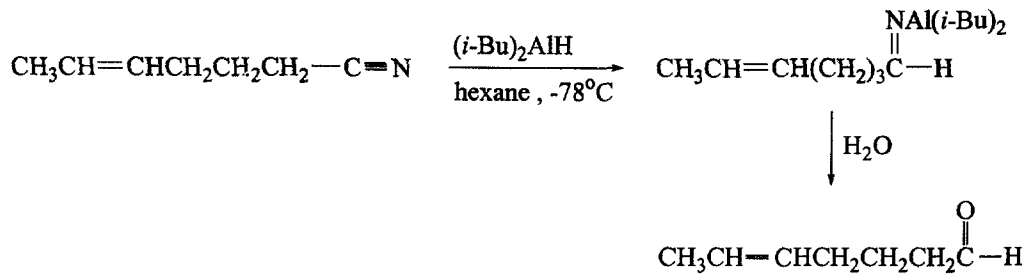
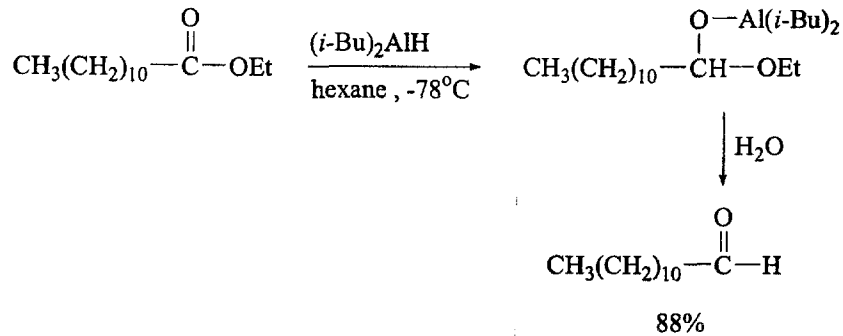


ตัวอย่าง

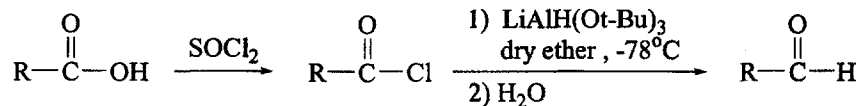


3-Methoxy-4-methylbenzoyl chloride

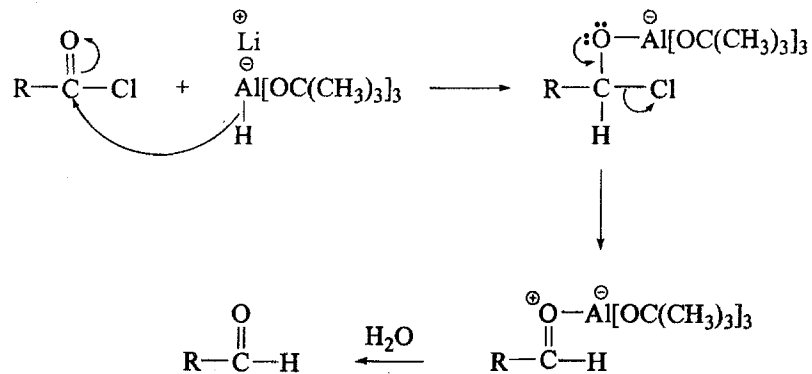
3-Methoxy-4-methylbenzaldehyde



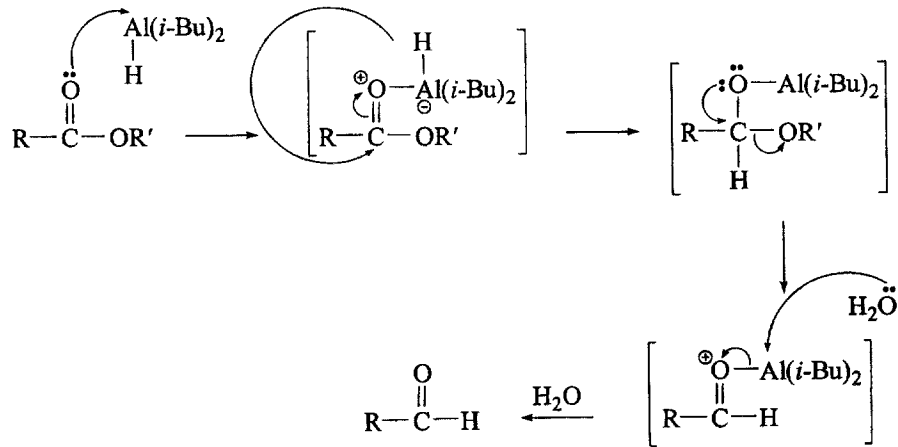
การสังเคราะห์แอลดีไฮด์ จากเอซิลคลอไรด์ อาจทำได้โดยนำกรดคาร์บอกซิลิกมาทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นเอซิลคลอไรด์ แล้วรีดิวส์ ด้วย lithium tri-*tert*-butoxyaluminium hydride ที่  $-78^\circ\text{C}$



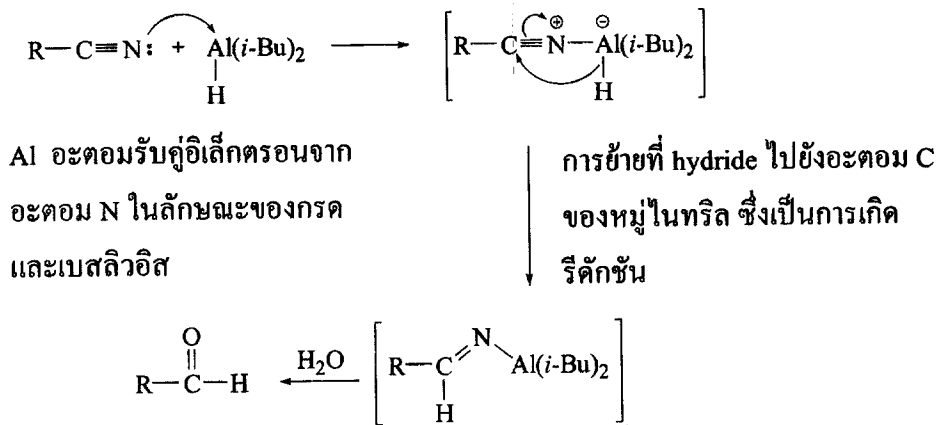
กลไกปฏิกิริยาในการรีดิวส์เอซิลคลอไรด์ เป็นดังนี้



กลไกปฏิกิริยาในการรีดิวส์เอสเทอร์จะคล้าย ๆ กับกลไกปฏิกิริยาการรีดิวส์เอซัลคลอไรด์ ดังนี้



สำหรับกลไกปฏิกิริยาการรีดิวส์ไนทริล เป็นดังนี้



Al อะตอมรับคู่อิเล็กตรอนจาก  
อะตอม N ในลักษณะของกรด  
และเบสลิวิต

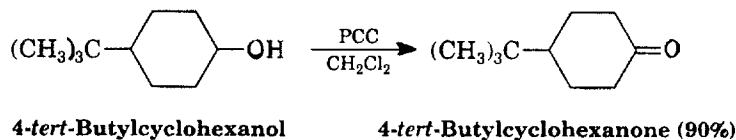
การย้ายที่ hydride ไปยังอะตอม C  
ของหมู่ไนทริล ซึ่งเป็นการเกิด  
รีดักชัน

เติมน้ำลงไปจะเกิดปฏิกิริยา  
hydrolysis ที่ Al-complex  
เกิดเป็น aldehyde

#### 7.4 การสังเคราะห์คีโตน (Synthesis of Ketones)

วิธีการสังเคราะห์คีโตนมีวิธีการสังเคราะห์เหมือนกับอัลดีไฮด์ที่ได้กล่าวไปแล้วคือ ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิและปฏิกิริยาการออกซิเดชันของอัลดีน นอกจากนี้ก็ยังมีวิธีการสังเคราะห์คีโตนอีกสองวิธี คือ ปฏิกิริยาฟรีเคิล-คราฟท์สเอซัลเลชัน และปฏิกิริยาไฮเดรชันของแอลไคน์ซึ่งก็ได้กล่าวไปแล้วเช่นกัน สำหรับการเตรียมคีโตนจากไนทริล และจากเอซัลคลอไรด์เป็นปฏิกิริยาในขั้นสูง ดังนั้นจะกล่าวถึงปฏิกิริยาการสังเคราะห์คีโตนทั้งหมดอย่างย่อ ๆ ดังนี้

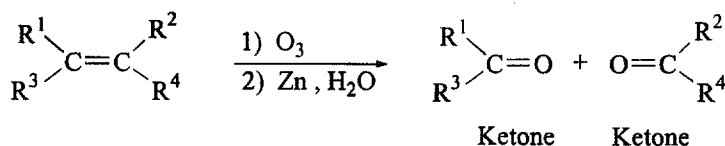
### 1. ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ



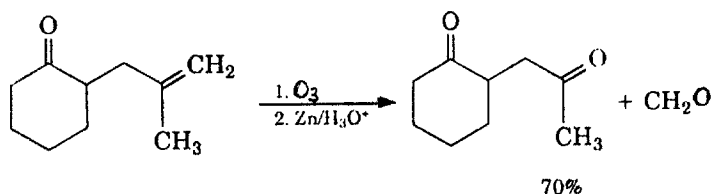
ปฏิกิริยานี้จะใช้กรดโครมิก (chromic acid  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) เป็นตัวออกซิไดส์ก็ได้ (ดูรายละเอียดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์)

### 2. โอโซนไลซิสของอัลคีน (ozonolysis of alkenes)

อัลคีนที่มีคาร์บอนอะตอมในพันธะคู่ตัวใดตัวหนึ่งเพียงตัวเดียวที่มีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ 2 ตัว เมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซนเสร็จแล้วทำการรีดิวซ์ต่อด้วยผงสังกะสีในกรดอะซิติกจะได้ คีโตน ดังสมการ



ตัวอย่าง

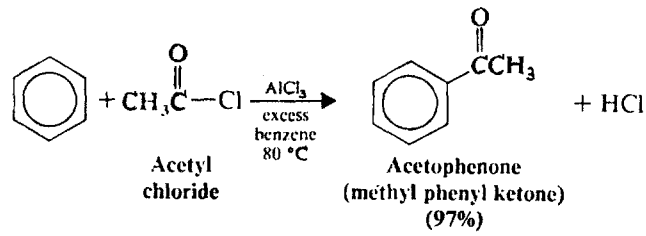


(ดูรายละเอียดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีน)

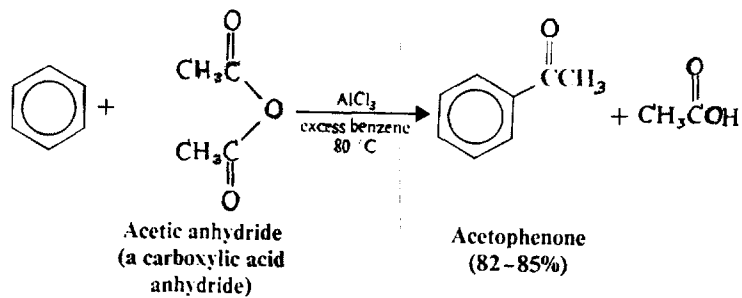
### 3. การสังเคราะห์คีโตนโดยปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์สเอซิลเลชัน (Friedel-Crafts Acylation)

ปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์สเอซิลเลชันเป็นการเพิ่มหมู่เอซิลเข้าไปในโมเลกุลของสารประกอบพวอะโรแมติกโดยใช้เอซิลเฮไลด์ ปฏิกิริยานี้ต้องใช้กรด Lewis มากเกินพอเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือต้องใช้กรด Lewis อย่างน้อยหนึ่งสมมูล (one equivalent) จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ดี วิธีนี้ใช้สังเคราะห์พวอะโรมาติกคีโตน

ตัวอย่าง

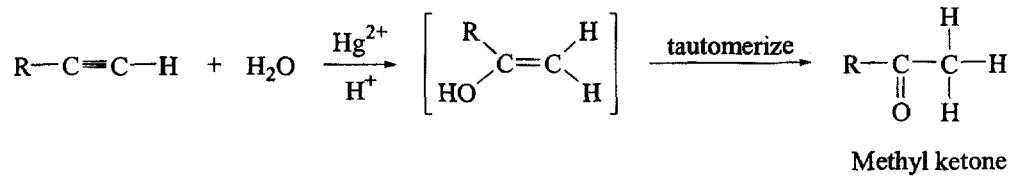


ปฏิกิริยาฟรีเคิล-คราฟท์สเอซิลเลชันนี้ นอกจากใช้เอซิดเฮไลด์แล้วยังสามารถใช้พวกแอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) ได้ด้วย ตัวอย่างเช่น

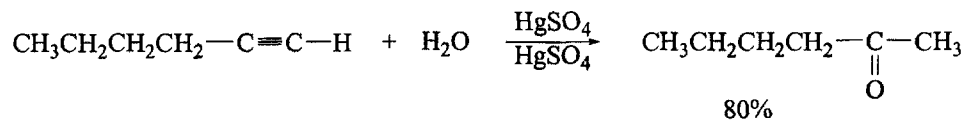
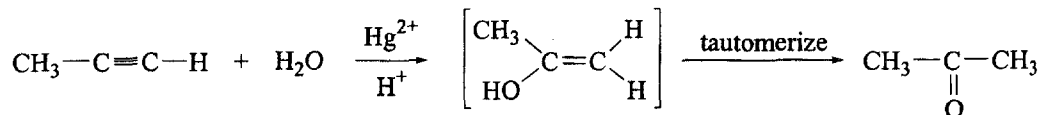


#### 4. การสังเคราะห์คีโตนโดยปฏิกิริยาไฮเดรชันของแอลไคน์

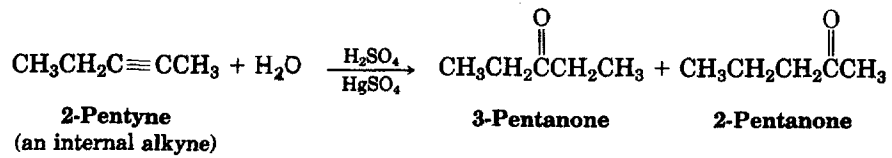
เทอร์มินัลแอลไคน์ (terminal alkyne,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ทำปฏิกิริยาการเติมน้ำโดยมีกรดแก่ และเมอคิวริก ไอออน ( $\text{Hg}^{2+}$ ) เป็นตัวเร่ง ปกติใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และเมอคิวริกซัลเฟต ( $\text{HgSO}_4$ ) ในน้ำได้คีโตน ดังสมการ



ตัวอย่าง



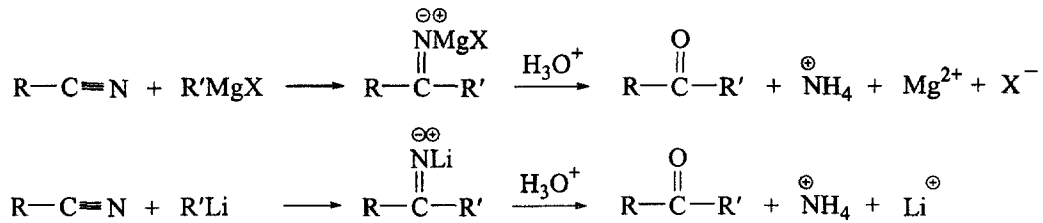
ถ้าทำปฏิกิริยาการเติมน้ำกับอัลไคน์ที่ไม่สมมาตร ( $R - C \equiv C - R'$ ) จะได้ผลิตภัณฑ์ผสมของคีโตนสองตัว ดังสมการ



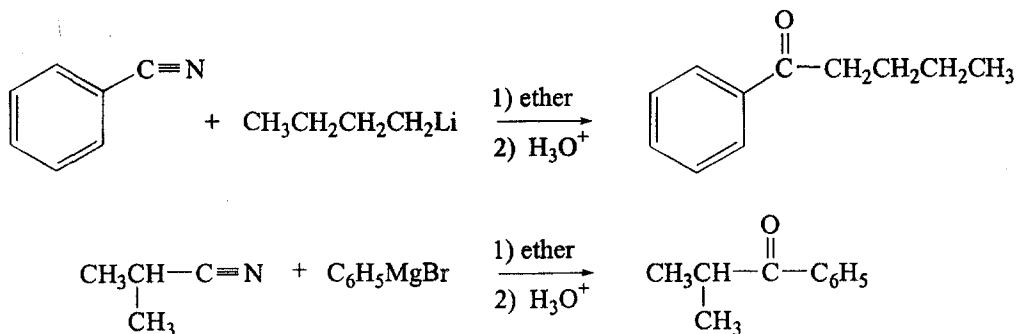
(ดูรายละเอียดในปฏิกิริยาการเติมน้ำกับอัลไคน์ บทที่ 3)

### 5. การสังเคราะห์คีโตนจากไนทริล (Nitriles)

กรีนาร์รีเอเจนต์ (Grignard reagent,  $\text{RMgX}$ ) หรือ ออแกโนลิเทียมรีเอเจนต์ (Organolithium reagent,  $\text{RLi}$ ) ทำปฏิกิริยากับไนทริล และตามด้วยไฮโดรไลซิสได้ผลิตภัณฑ์เป็นคีโตน ดังสมการ

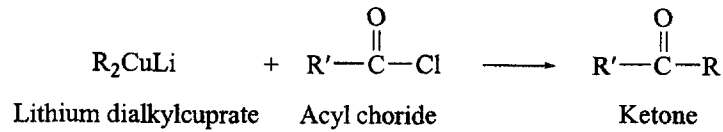


ตัวอย่าง

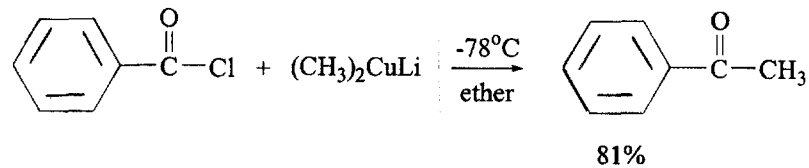


## 6. การสังเคราะห์คีโตนจาก Lithium Dialkylcuprate

สารละลายของ lithium dialkyl cuprate ( $R_2CuLi$ ) ในอีเทอร์ทำปฏิกิริยากับ เอซิล คลอไรด์ ที่อุณหภูมิ  $-78^\circ C$  จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นคีโตน (การสังเคราะห์คีโตนด้วยวิธีนี้เป็นปฏิกิริยาที่ประยุกต์มาจาก Corey-House alkane synthesis)



ตัวอย่าง



## 7.5 ปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์ และคีโตน (Reaction of Aldehydes and Ketones)

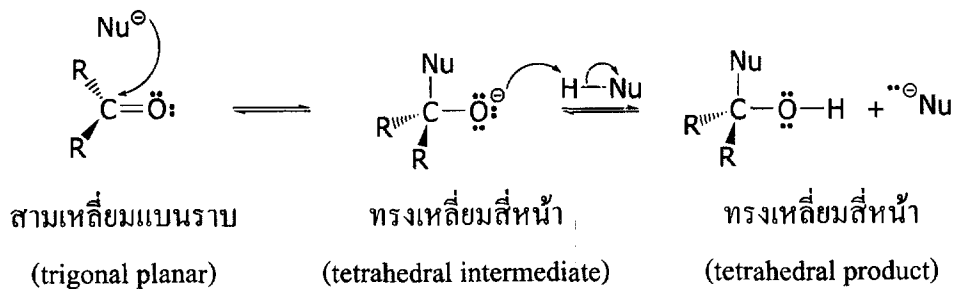
ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนต่างก็มีหมู่ฟังก์ชันนัลคือหมู่คาร์บอนิล ซึ่งคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ก่อพันธะคู่กับออกซิเจน ดังนั้นปฏิกิริยาส่วนใหญ่ของแอลดีไฮด์และคีโตนจึงเป็นการเพิ่มของตัวเข้าทำปฏิกิริยา (reagent) ต่างๆ เข้าตรงหมู่คาร์บอนิล ส่วนใหญ่กลไกของปฏิกิริยาจะเป็นแบบ nucleophilic addition reaction นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันได้ และเกิดปฏิกิริยาที่แอลฟาคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้ ดังมีรายละเอียดที่จะกล่าวถึงทั้งหมด 8 ปฏิกิริยาดังกล่าวสำหรับ **ปฏิกิริยาที่ 9** การเกิดฮีมิอะซีตาล และอะซีตาลโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ **ปฏิกิริยาที่ 10** การเกิด Thioacetal นั้นเป็นปฏิกิริยาในขั้นสูง จะกล่าวถึงเพียงย่อ ๆ เพื่อให้ทราบไว้เท่านั้น รายละเอียดต่างๆ จะยังไม่ กล่าวถึงในที่นี้และ **ปฏิกิริยาที่ 11** การเพิ่มของสารพวก  $\alpha, \beta$  - Unsaturated aldehyde และ ketone เป็นปฏิกิริยาในขั้นสูงจะยังไม่กล่าวถึงในที่นี้



## 1. ปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่นิวคลีโอไฟล์ลงที่หมู่คาร์บอนิล

### (Nucleophilic Addition to the Carbon-Oxygen Bond)

เนื่องจากหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่ที่มีขั้ว โดยขั้วลบอยู่ที่อะตอมออกซิเจน และขั้วบวกที่อะตอมคาร์บอน ทำให้นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) เข้าทำปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้ง่าย และหมู่ที่เกาะกับ C ของหมู่คาร์บอนิลจัดตัวเป็นแบบสามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar) ทำให้นิวคลีโอไฟล์ (Nu<sup>-</sup>) เข้าทำปฏิกิริยาได้ทั้งข้างบนหรือข้างล่างดังนี้



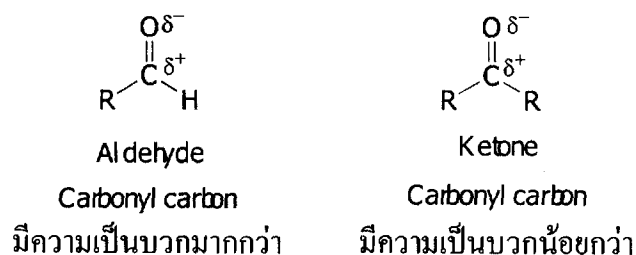
### อัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์ และคีโตน

แอลดีไฮด์มีความไวต่อปฏิกิริยามากกว่าคีโตนด้วยเหตุผล 2 ประการ คือ

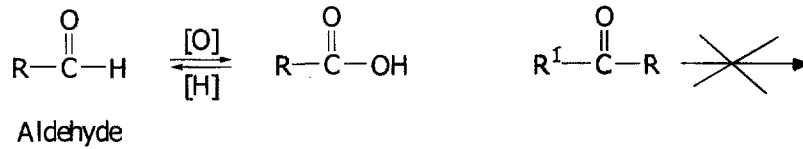
1) **Steric effect** ซึ่งเป็นผลจากการที่หมู่แอลคิลหมู่ใหญ่เกาะอยู่ ทำให้มีความเกะกะ การเข้าทำปฏิกิริยาจะยากขึ้น และโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จะมีความเสถียรน้อย เนื่องจากมีแรงผลักรันระหว่างหมู่เหล่านั้น

เมื่อพิจารณาแอลดีไฮด์ และคีโตน จะเห็นว่าแอลดีไฮด์มีหมู่แอลคิลเพียงหมู่เดียว ในขณะที่คีโตนมี 2 หมู่ ทำให้ผลของ steric effect มากกว่าแอลดีไฮด์ คีโตนจึงมีความไวไว้น้อยกว่า

2) **Electronic effect** เป็นผลที่เกิดจากการให้อิเล็กตรอน และทราบกันดีว่าหมู่แอลคิลเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน ดังนั้นแอลดีไฮด์ ซึ่งมีหมู่แอลคิล 1 หมู่ ในขณะที่คีโตนมีหมู่แอลคิล 2 หมู่ จึงทำให้คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลในคีโตนมีความเป็นบวกน้อยกว่าแอลดีไฮด์ ดังนั้นนิวคลีโอไฟล์จึงเข้าทำปฏิกิริยาการเพิ่มลงที่หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์ได้ไวกว่าของคีโตน



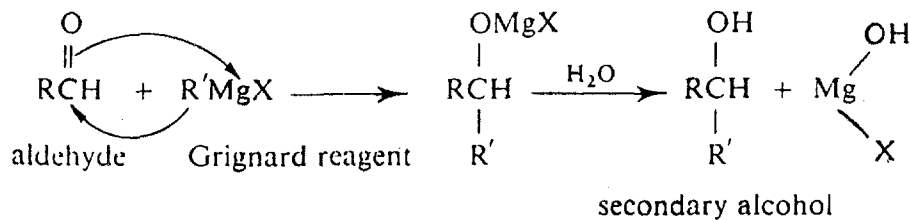
นอกจากนี้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายมาก เนื่องจากแอลดีไฮด์มี H ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลจึงถูกออกซิไดส์ได้ง่าย โดย H ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลนี้จะถูกขจัดออกไป ซึ่งคีโตนไม่มี H นี้ จึงทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน



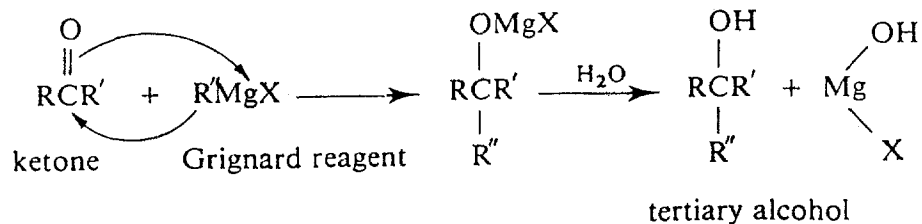
ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์ลงที่หมู่คาร์บอนิล นิวคลีโอไฟล์เป็นสารพวกออร์แกนเมทัลลิก (organo-metallic reagent) จะกล่าวถึงอย่างย่อ ๆ เป็นข้อ ๆ ตามลำดับต่อไปนี้ คือ กรีนยัวร์รีเอเจนต์ (Grignard reagent, RMgX), ออร์แกนอลิเทียม (Rli) และออร์แกนอลิซิงค์รีเอเจนต์

### 1.1 ปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์หรือคีโตนกับกรีนยัวร์รีเอเจนต์

แอลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนยัวร์” ได้สารอินเทอร์มีเดียต (intermediate) ซึ่งถูกไฮโดรไลส์ต่อให้แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ ดังสมการ

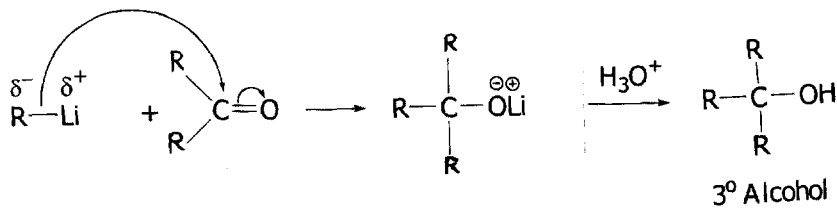
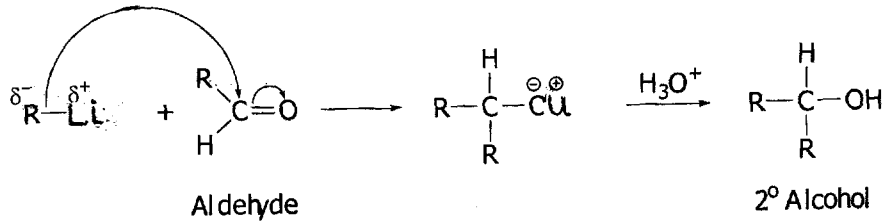


ส่วนคีโตนทำปฏิกิริยากับตัวเข้าทำปฏิกิริยา “กรีนยัวร์” ในทำนองเดียวกันได้แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิ ดังสมการ



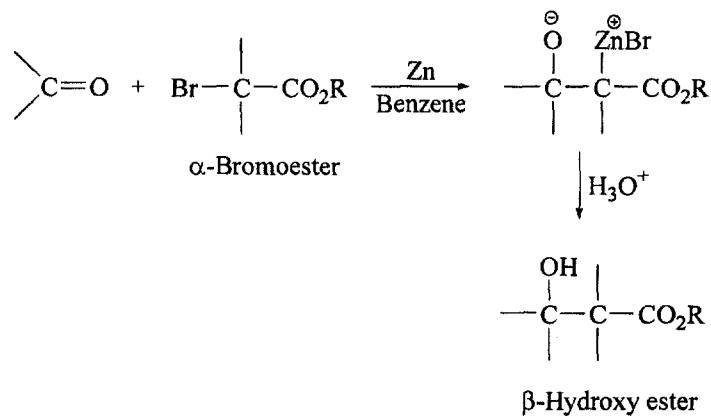
### 1.2 ปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกนอลิเทียม

ปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกนอลิเทียมจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (2° alcohol) และแอลกอฮอล์ตติยภูมิ (3° alcohol) ตามลำดับเหมือนกับปฏิกิริยาของตัวเข้าทำปฏิกิริยากรีนวาร์

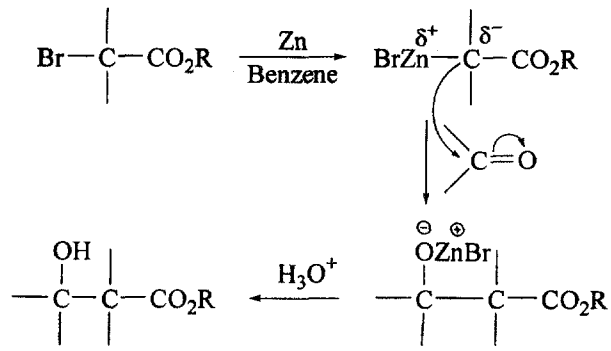


### 1.3 ปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกนอลิเทียมซิงค์

ปฏิกิริยาแอลดีไฮด์หรือคีโตนกับออร์แกนอลิเทียมซิงค์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\beta$ -hydroxy ester เรียกปฏิกิริยานี้ว่า **Reformatsky reaction**

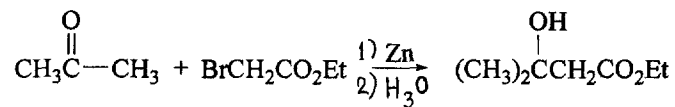
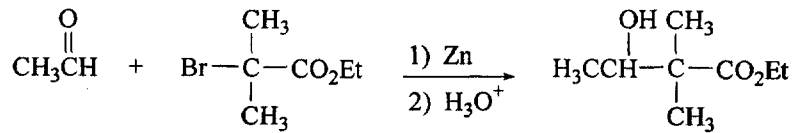
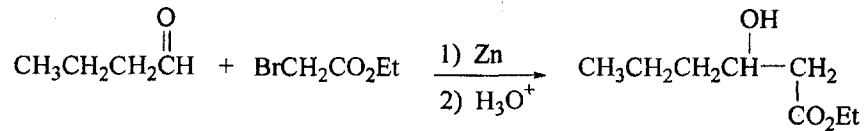


กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้

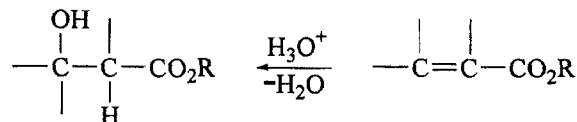


ออร์แกโนซิงค์ว่องไวน้อยกว่ากรีนาร์รีเอเจนต์ จึงไม่ทำปฏิกิริยากับหมู่เอสเทอร์

ตัวอย่าง



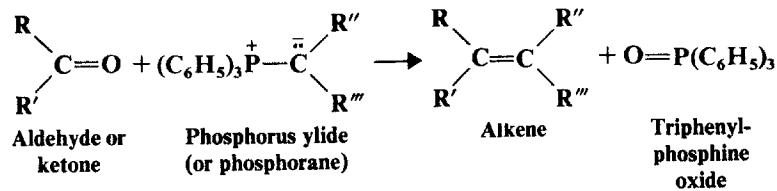
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก Reformatsky reaction นี้ส่วนใหญ่จะไม่ค่อยเสถียรในสารละลายกรด จะเกิดการขจัดน้ำออกได้ง่ายได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\alpha,\beta$ -unsaturated ester ดังสมการ



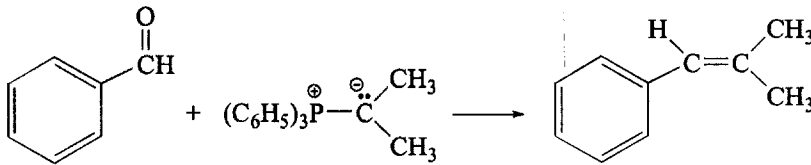
## 2. ปฏิกิริยาวิททิก (Wittig Reaction)

แอลดีไฮด์และคีโตนทำปฏิกิริยากับ phosphorus ylide ( $R_3P^+C^-R_2$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคีน

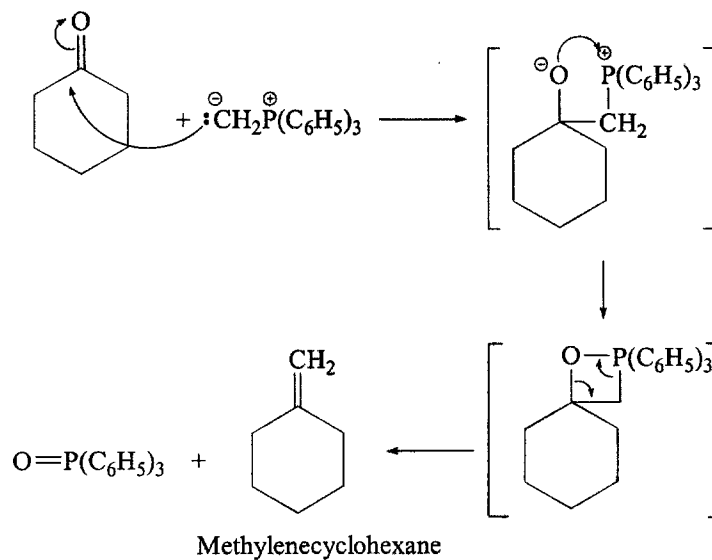
เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Wittig reaction (Ylide คือโมเลกุลที่มี C เป็นประจุลบ และ P ซึ่งอยู่ติดกับ C นั้น เป็นประจุบวก) Wittig reaction นี้ มีประโยชน์อย่างมากในการสังเคราะห์สารพวกแอลคีน



ตัวอย่าง

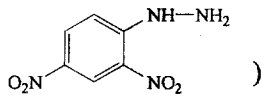


กลไกปฏิกิริยาของ Wittig Reaction เกิดผ่านสารมัธยันตร์ เบทาอีน (betaine) ซึ่งไม่เสถียร ดังสมการ



### 3. ปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย

อนุพันธ์ของแอมโมเนีย ได้แก่ เอมีน (amine,  $R-NH_2$ ), ไฮดรอกซิลามีน (hydroxylamine,  $NH_2OH$ ), ไฮดราซีน (hydrazine,  $H_2N-NH_2$ ), เฟนิลไฮดราซีน (phenylhydrazine,  $Ph-NH-NH_2$ ),

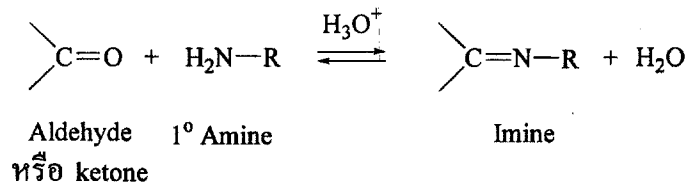
2,4-ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีน (2,4-dinitrophenylhydrazine, )

และ เซมิคาร์บาไซด์ (semicarbazide,  $H_2N-C(=O)-NH-NH_2$ )

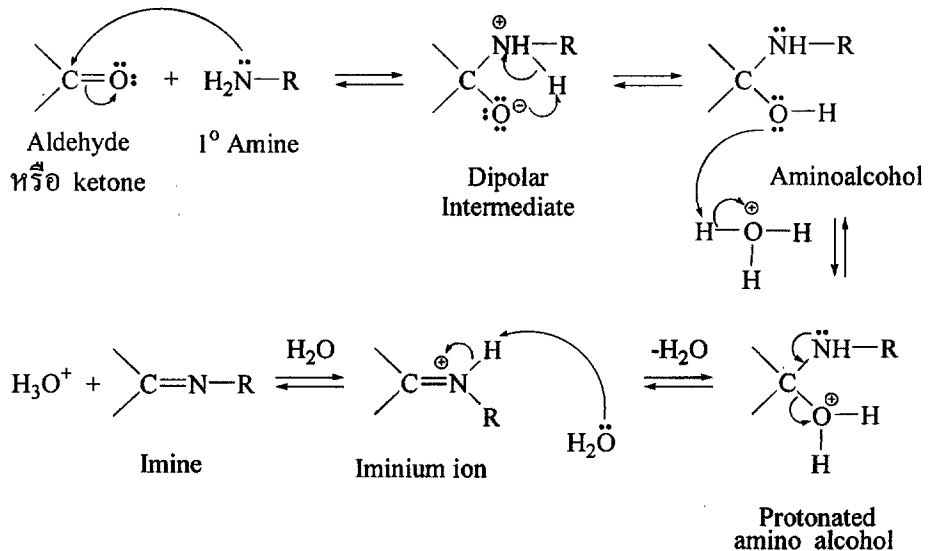
ปฏิกิริยาการเติมอนุพันธ์ของแอมโมเนียลงที่หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคีโตน จะกล่าวถึงอย่างย่อ ๆ เป็นข้อ ๆ ตามลำดับต่อไปนี้

#### 3.1 ปฏิกิริยากับเอมีนปฐมภูมิ (1° Amine)

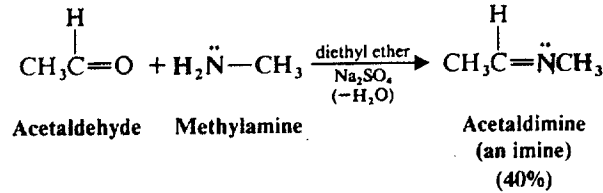
แอลดีไฮด์หรือคีโตนทำปฏิกิริยากับเอมีนปฐมภูมิได้ผลิตภัณฑ์เป็น imines ( $R-CH=NR$  หรือ  $R_2C=NR$ ) โดยปกติจะมีกรดเป็นตัวเร่ง



กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้



ตัวอย่างเช่น

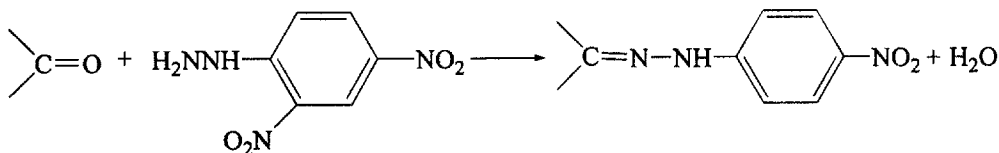
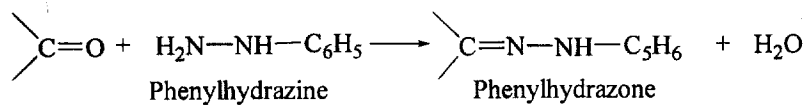
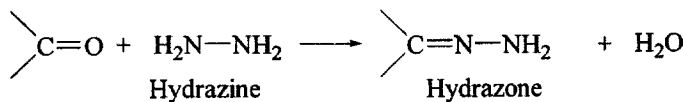


สารพวกอิมินจัดเป็นสารที่สำคัญมากอันหนึ่งในปฏิกิริยาชีวเคมี (biochemical reactions) เพราะเอนไซม์ (enzymes) จำนวนมากจะใช้หมู่อะมิโน (-NH<sub>2</sub> group) ของกรดอะมิโนเข้าทำปฏิกิริยากับอัลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดเป็นการเชื่อมกันด้วยอิมินเรียก imine linkage

3.2 ปฏิกิริยาไฮดราซีน (hydrazine NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 2,4 ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีน (2,4 Dinitrophenyl hydrazine) ไฮดรอกซิลอะมิโน (hydroxylamine NH<sub>2</sub>OH) และเซมิคาร์บาไซด์ (Semicarbazide)

ปฏิกิริยาเหล่านี้มีประโยชน์ใช้ในการทดสอบหมู่คาร์บอนิล และใช้เป็นอนุพันธ์ของแอลดีไฮด์และคีโตนในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของแอลดีไฮด์หรือคีโตนนั้น ๆ เพราะทั้ง hydrazone oxime และ semicarbazone ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวเฉพาะตัว ซึ่งจะสะดวกในการวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลวเทียบกับตารางที่ 7.3 ที่ให้ไว้ทำให้ทราบว่ามีมาจากแอลดีไฮด์หรือคีโตนชนิดไหน กลไกปฏิกิริยาในการเกิดจะคล้ายกับเอมีน

### 1. ทำปฏิกิริยากับไฮดราซีน, เฟนิลไฮดราซีน และ 2,4-ไดไนโตรเฟนิลไฮดราซีน

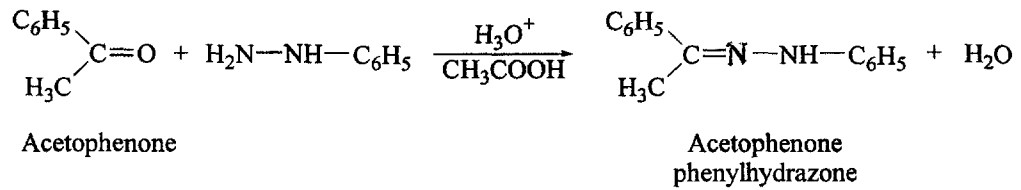


2,4-Dinitrophenylhydrazine

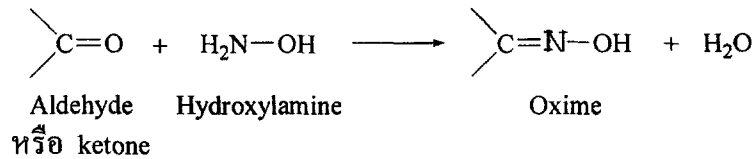
2,4-Dinitrophenylhydrazone

ผลึกสีเหลืองหรือสีส้ม

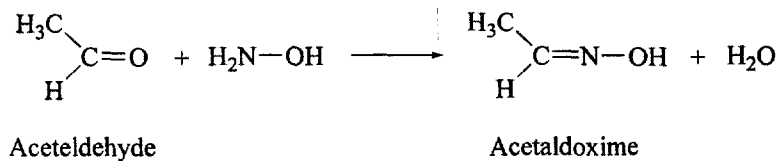
ตัวอย่าง



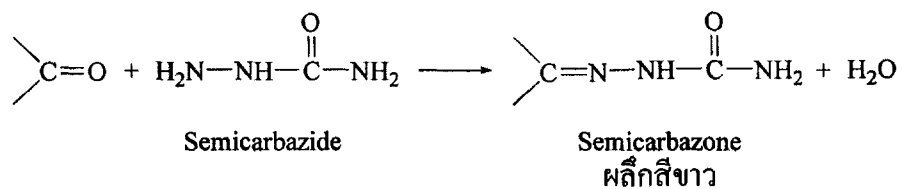
## 2. ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลามีน



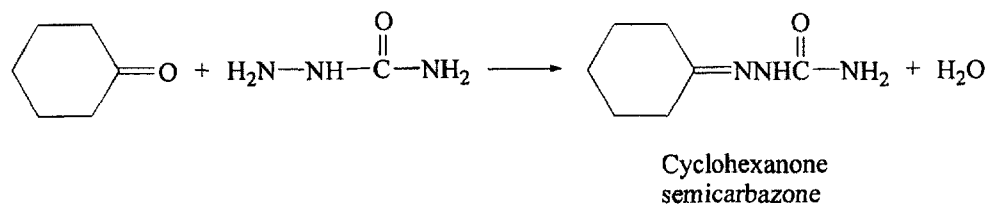
ตัวอย่าง



## 3. ทำปฏิกิริยากับ semicarbazide



ตัวอย่าง



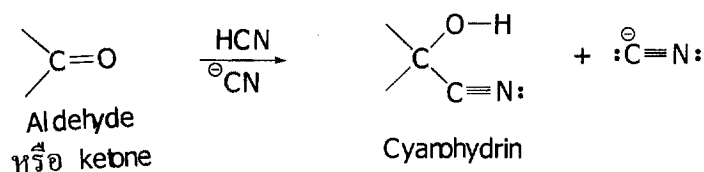


ตารางที่ 7.3 จุดหลอมเหลวของอนุพันธ์แอลดีไฮด์และคีโตน

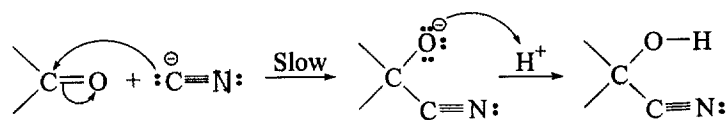
Aldehyde หรือ Ketone	mp (°C) ของ 2,4-Dinitrophenyl hydrazone	mp (°C) ของ Semicarbazone	mp (°C) ของ Oxime
Acetaldehyde	168.5	162	46.5
Acetone	128	187 dec	61
Benzaldehyde	237	222	35
2-Methylbenzaldehyde	195	208	49
3-Methylbenzaldehyde	211	204	60
4-Methylbenzaldehyde	233	234	79
Phenylacetaldehyde	121	156	103

#### 4. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนไซยาไนด์ (Addition of Hydrogen Cyanide , HCN)

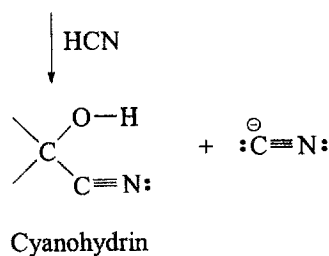
เมื่อเติม HCN ลงไปที่หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกือบทุกชนิด จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น cyanohydrin การเติม HCN โดยใช้ไฮโดรเจนไซยาไนด์โดยตรงนั้นปฏิกิริยาเกิดช้ามาก เพราะ HCN เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน ดังนั้นการเติม KCN หรือ เบสลงไปเพื่อผลิต  $\text{CN}^-$  จาก HCN จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วมาก



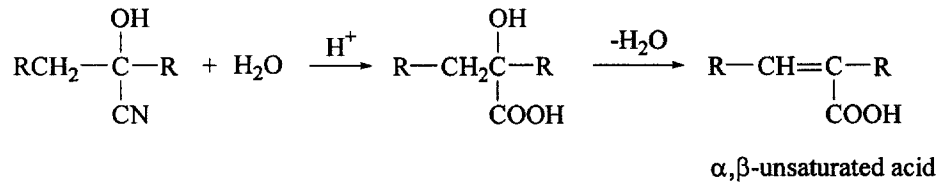
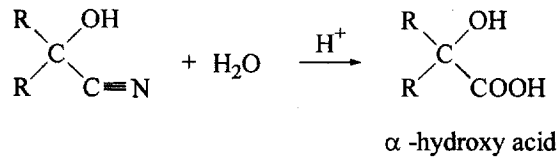
กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้



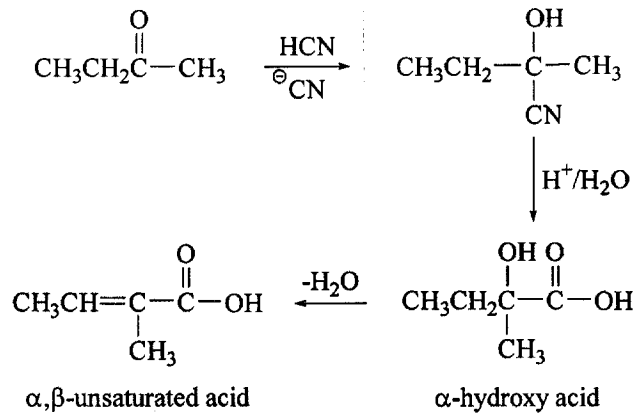
ถ้า  $\text{H}^+$  มาจาก HCN ก็จะทำให้เกิด  $\text{CN}^-$  ขึ้นอีก



Cyanohydrin มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ เช่น เมื่อทำการไฮโดรไลสในสภาวะที่เป็นกรด จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\alpha$ -hydroxy acid หรือ  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids

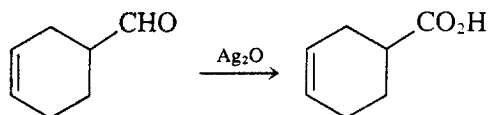
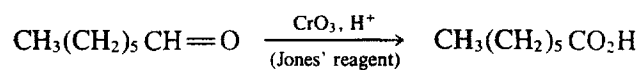
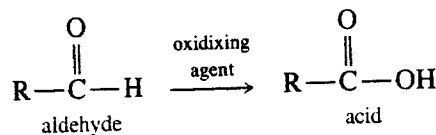


ตัวอย่าง

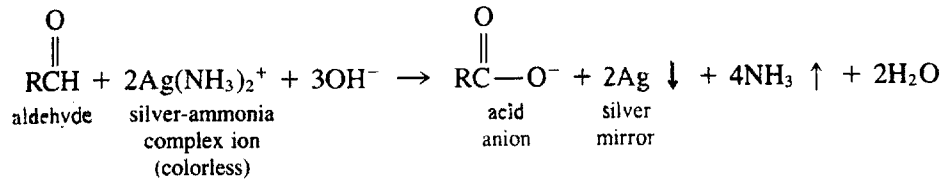


## 5. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน (Oxidation of Aldehydes and Ketones)

แอลดีไฮด์ไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันมากกว่าคีโตน เพราะมีพันธะ C-H ต่อกับอะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายเป็นกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งคีโตนไม่มี H นี้ แต่เป็นหมู่ R จึงทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

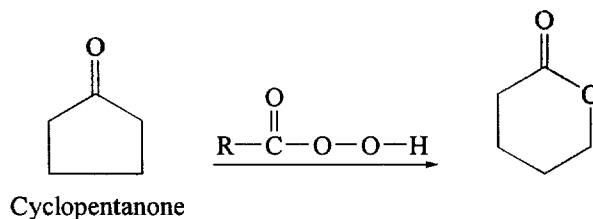
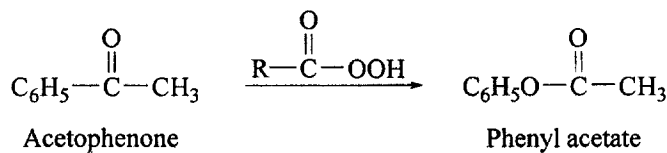


เนื่องจากแอลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์ (oxidizing agents) ได้หลายตัว ทั้งตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่น  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$  และกับตัวออกซิไดส์ที่อ่อน เช่น  $\text{Ag}_2\text{O}$  หรือกับตัวเข้าทำปฏิกิริยา “ทอลเลนส์” (Tollens’ reagent) ซึ่งเป็นไอออนเชิงซ้อน  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ในเบสให้โลหะเงินเป็นมันวาวคล้ายกระจกบางข้างหลอดที่ทำกรทดลอง ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์ให้ทดสอบได้ว่าสารประกอบคาร์บอนิลเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตน ดังสมการ



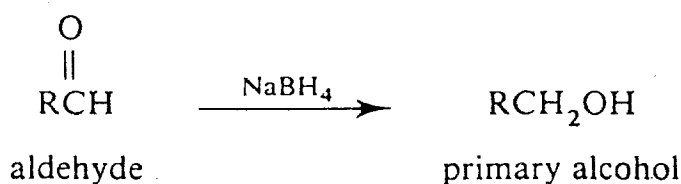
ส่วนคีโตนถูกออกซิไดส์ได้ยาก ไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากจะใช้ตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก ๆ เท่านั้น ซึ่งจะทำลายพันธะเดี่ยว C-C ในโมเลกุลได้ตัวออกซิไดส์ที่สามารถออกซิไดส์คีโตนได้ คือ **peroxy acids** ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์มากใช้ในการเตรียมสารพวกเอสเทอร์จากคีโตน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า **Baeyer – Villiger Oxidation** ซึ่งเป็นปฏิกิริยาในขั้นสูงจะยังไม่กล่าวถึงรายละเอียดในที่นี้

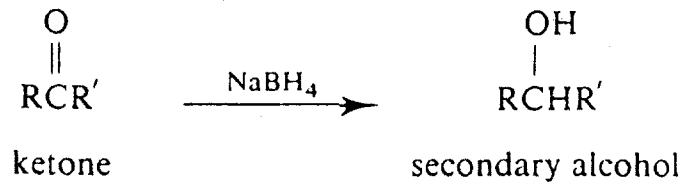
ตัวอย่าง



## 6. ปฏิกิริยารีดักชันของแอลดีไฮด์และคีโตน (Reduction of Aldehydes and Ketones)

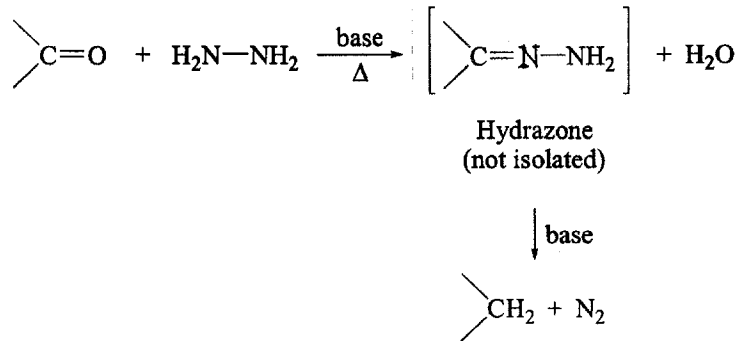
ทั้งในแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถถูกรีดิวซ์ได้ด้วยตัวรีดิวซ์หลายชนิด เช่น โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ ) หรือลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (lithium aluminium hydride,  $\text{LiAlH}_4$ ) ให้แอลกอฮอล์ดังสมการ



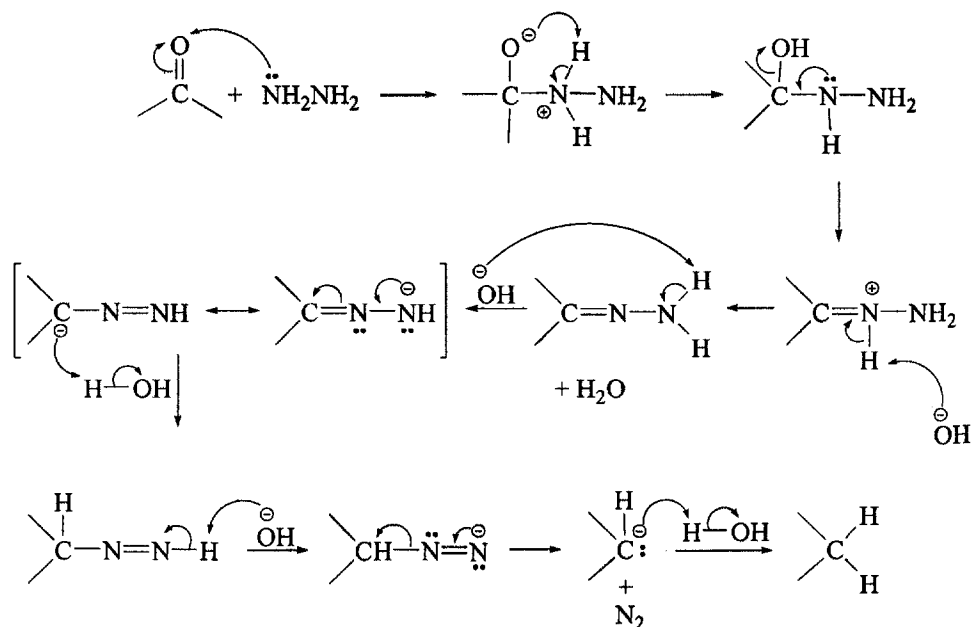


### 7. ปฏิกริยารีดักชันของวูล์ฟ-คิซเนอร์ (The Wolff-Kishner Reduction)

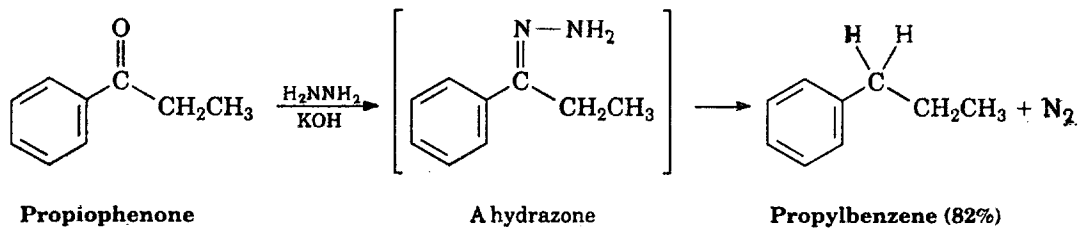
ปฏิกริยารีดักชันของวูล์ฟ-คิซเนอร์ จะรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของพวกอะโรเมติกแอลดีไฮด์และคีโตนให้เป็นสารพวกอัลเคน ( $\text{R}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{R}_2\text{CH}_2$ ) ปฏิกริยารีดักชันเป็นแบบสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกจะเปลี่ยนแอลดีไฮด์หรือคีโตนให้เป็นไฮดราโซน (hydrazone) ก่อนโดยทำปฏิกริยากับไฮดราซีน ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) จากนั้นเบสจะเข้าทำปฏิกริยาต่อกับไฮดราโซนเกิดปฏิกริยาการกำจัดโมเลกุลของไนโตรเจนออกไปได้สารอัลเคนเกิดขึ้นดังสมการ



กลไกปฏิกริยาของ Wolff-Kishner reduction เป็นดังนี้

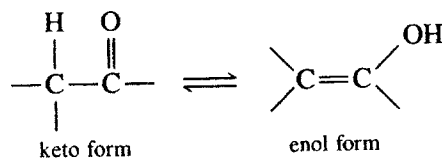


ตัวอย่าง

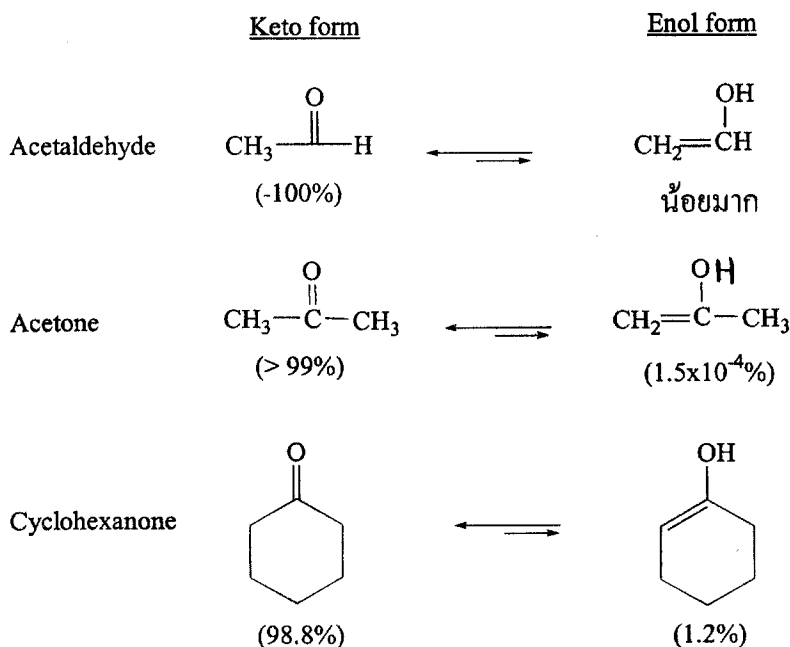


### 8. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ $\alpha$ -Carbon ของหมู่คาร์บอนิล

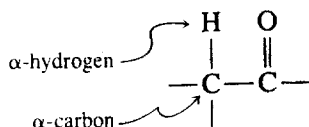
ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนเมื่ออยู่ในสภาวะที่สมดุลสามารถเกิดไอโซเมอร์โครงสร้างได้สองแบบ คือ โครงสร้างแบบคีโต (keto form) และแบบอินอล (enol form) ซึ่ง keto-form และ enol-form ของสารประกอบคาร์บอนิล เป็นไอโซเมอร์ที่มีลักษณะพิเศษเนื่องจากสามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ง่ายโดยมีกรดหรือเบสอยู่จึงเรียก keto และ enol-forms ว่าเป็นทอโรไทเมอร์ (tautomer) กัน และการเปลี่ยนกลับไปมาของ 2 forms นี้เรียกว่า tautomerization พวก monoaldehyde หรือ monoketone จะอยู่ในรูป enol-form น้อยมาก (<1%) ปกติจะอยู่ในรูป keto-form เพราะมีความเสถียรมากกว่าเนื่องจากความแข็งแรงของ C=O จะมากกว่า C=C คือ  $87 \text{ kcal mol}^{-1}$  และ  $60 \text{ kcal mol}^{-1}$  ตามลำดับ



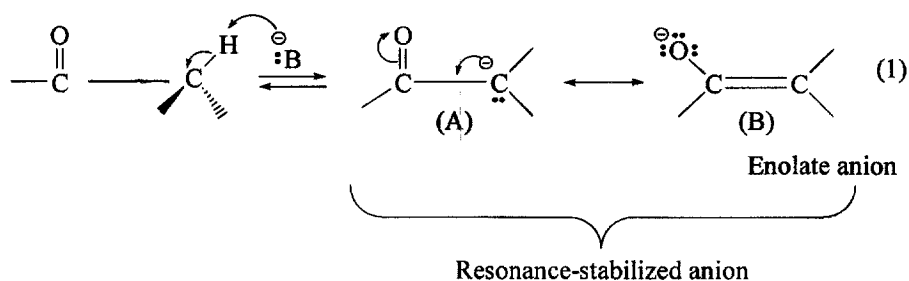
ตัวอย่าง



การที่จะเกิดไอโซเมอร์แบบอินอล ได้หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์และคีตอนจะต้องมีไฮโดรเจนอะตอมที่เกาะอยู่กับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ถัดจากหมู่คาร์บอนิลไฮโดรเจนอะตอมตัวนี้เรียกว่า อัลฟาไฮโดรเจน ( $\alpha$ -hydrogen,  $\alpha$ -H) และตัวคาร์บอนอะตอมที่อัลฟาไฮโดรเจนนี้เกาะอยู่เรียก อัลฟาคาร์บอน ( $\alpha$ -Carbon,  $\alpha$ -C)

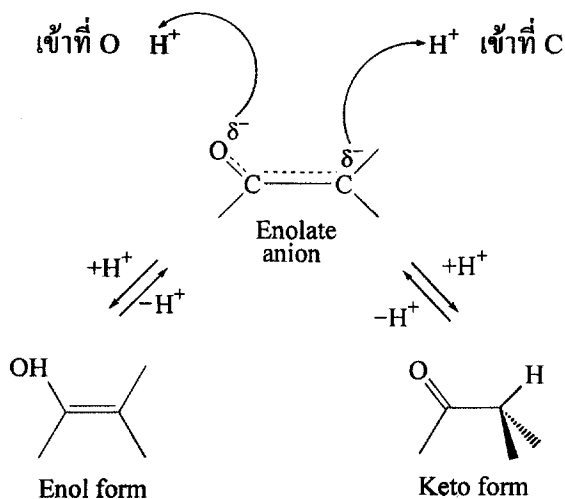


ซึ่งพบว่า  $\alpha$ -H นี้ มีความเป็นกรด ค่า  $pK_a \sim 19-20$  ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อ  $\alpha$ -H หลุดไปจะเกิด carbanion ซึ่งถูก stabilized ด้วยหมู่คาร์บอนิล ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนได้ (electron withdrawing group) โดยเกิด resonance ดังสมการ



โครงสร้าง (A) มีประจุลบอยู่บน C อะตอม ในขณะที่โครงสร้าง B มีประจุลบบน O อะตอม ซึ่งเกิดได้ดีกว่า เนื่องจาก O มีค่า electronegativity สูงกว่า C

Enolate anion ที่เกิดขึ้น สามารถรับ proton ( $H^+$ ) ได้ ที่ C-atom ก็จะเกิดเป็น keto-form หรือรับ  $H^+$  ที่ O-atom ก็จะเกิดเป็น enol form ดังแสดงในสมการ

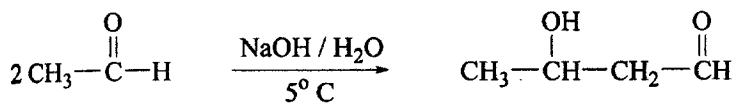


จากที่กล่าวไปข้างต้น จะเห็นได้ชัดเจนว่า  $\alpha$ -H ซึ่งก็คือ H ที่อยู่ที่  $\alpha$ -C มีความสำคัญมาก ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่  $\alpha$ -C ของหมู่คาร์บอนิล ที่มี  $\alpha$ -H อยู่นี้มีประโยชน์ใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์จำนวนมาก ซึ่งจะกล่าวถึงปฏิกิริยาที่สำคัญเพียง 4 ปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

### 8.1 ปฏิกิริยาแอลดอล (Aldol Condensation หรือ Aldol Reaction)

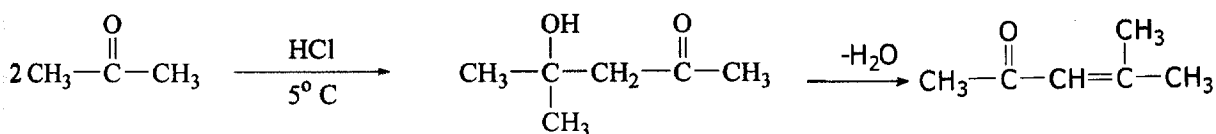
แอลดีไฮด์หรือคีโตนที่มี  $\alpha$ -H เมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นเบสหรือกรด จะเกิดการ dimerization ได้ผลเป็น  $\beta$ -hydroxy aldehyde หรือ  $\beta$ -hydroxy ketone ซึ่งเป็นส่วนประกอบของทั้งอัลดีไฮด์ aldehyde และแอลกอฮอล์ alcohol อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน จึงมีชื่อสามัญเรียกว่า “อัลดอล” “aldol” (Ald มาจาก adhehyde และ ol มาจาก alcohol) และเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่า ปฏิกิริยาอัลดอล (aldol reactions) หรืออาจจะกล่าวว่าเป็นปฏิกิริยาการ condense ระหว่าง enolate anion หรือ enol form กับสารประกอบคาร์บอนิล (แอลดีไฮด์และคีโตน) โดยมีเบสหรือกรดเป็นตัวเร่ง

ตัวอย่าง



Acetaldehyde

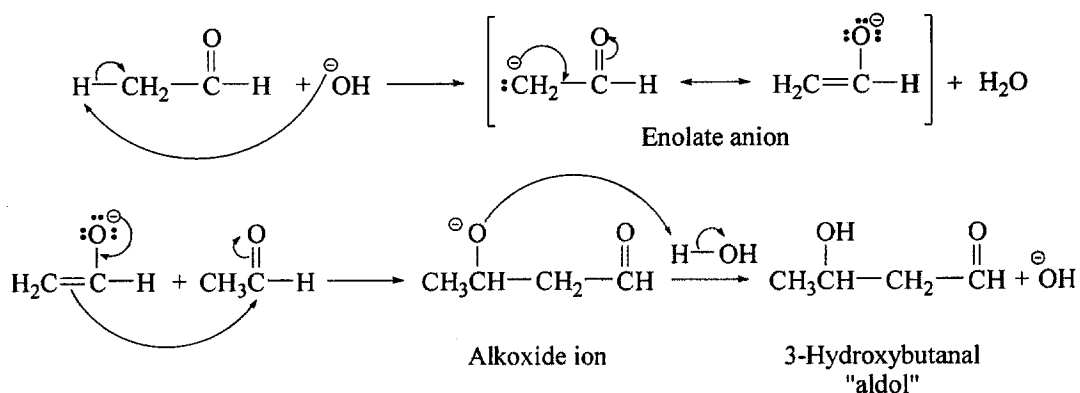
3-Hydroxybutanal  
"aldol"



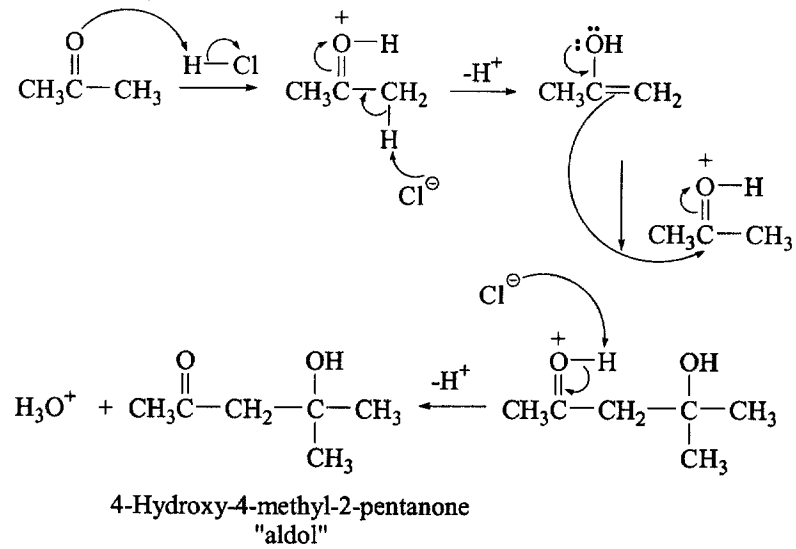
Acetone

3-Hydroxy-3-methyl-2-pentanone  
"aldol"

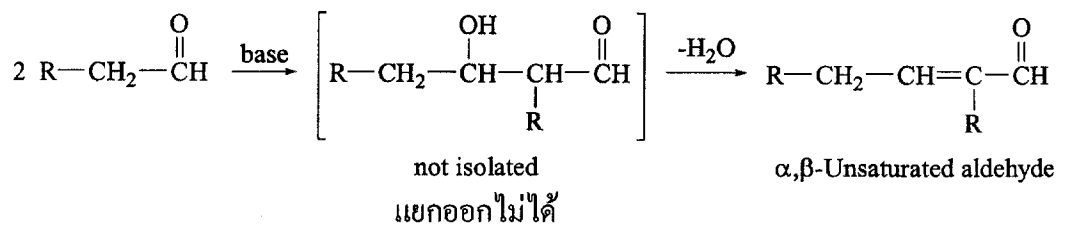
โดยปกติปฏิกิริยา aldol ที่มีกรดเป็นตัวเร่งผลิตภัณฑ์ aldol ที่เกิดขึ้นจะเกิดการขจัดน้ำออกได้ง่าย กลไกปฏิกิริยา aldol condensation เมื่อมีเบสเป็นตัวเร่งเป็นดังนี้



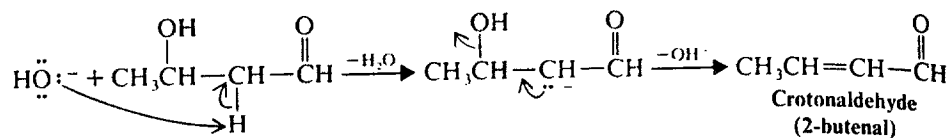
กลไกปฏิกิริยาของ aldol condensation เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง เป็นดังนี้



ผลิตภัณฑ์ aldol ที่เกิดจากปฏิกิริยา aldol condensation นั้น ถ้ายังทิ้งไว้ในสารละลายที่เป็นเบสและให้ความร้อน จะเกิดการขจัดน้ำออกได้ผลเป็นสารประกอบ  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl ทั้งนี้เนื่องจากยังมี  $\alpha$ -H เหลืออยู่ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นกรดจะหลุดได้ง่าย และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีพันธะคู่ conjugated อยู่กับหมู่คาร์บอนิลซึ่งจะมีความเสถียรมากขึ้น



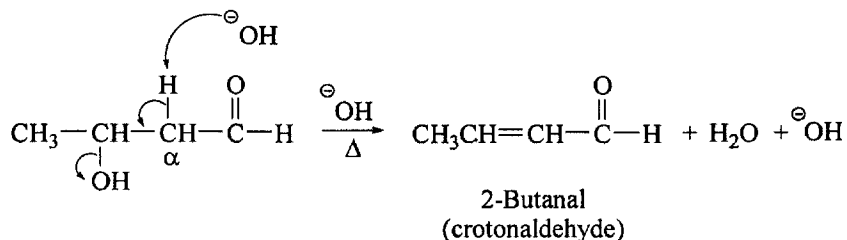
ปฏิกิริยาอัลคอลลบางปฏิกิริยาจะมีการขจัดน้ำเกิดขึ้นติดต่อกันอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถจะแยกเอาผลิตภัณฑ์อัลคอลลออกมาได้ ดังสมการ



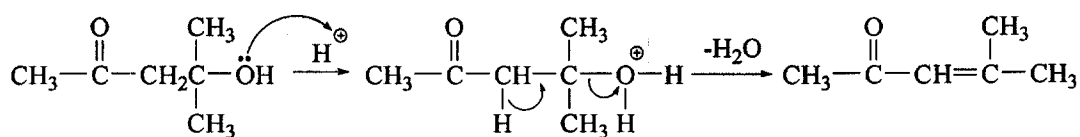


กลไกการขจัดน้ำเป็นดังนี้

1. เมื่อมีเบสเป็นตัวเร่ง

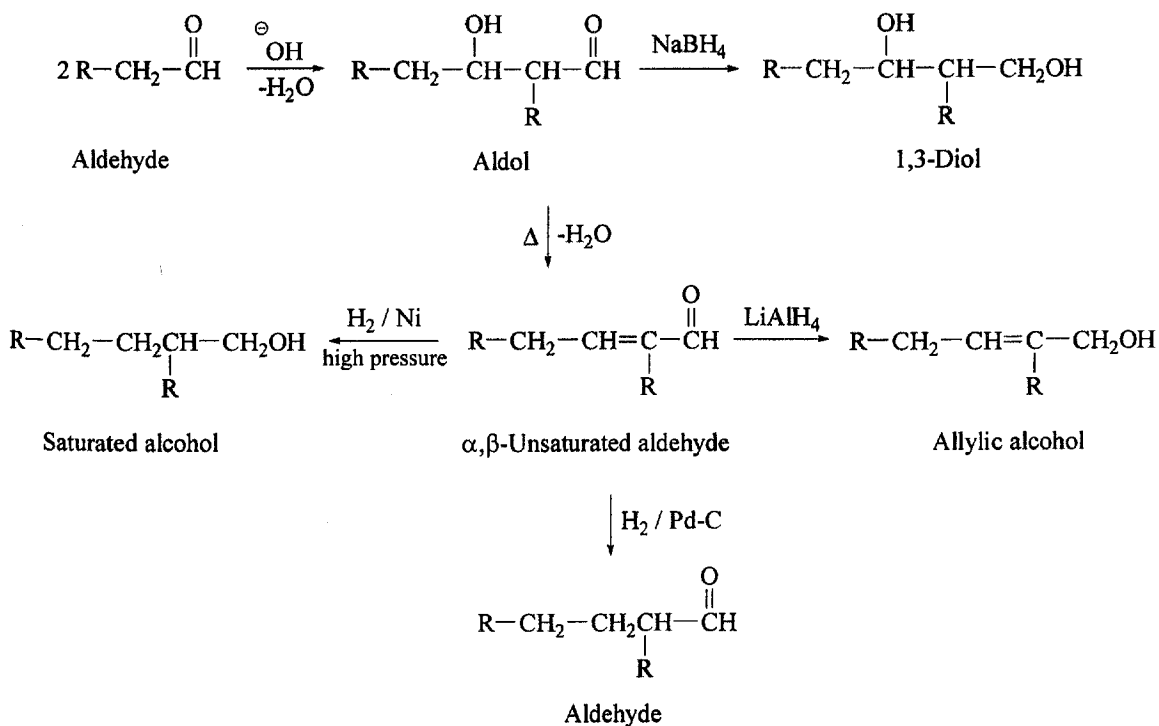


2. เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง



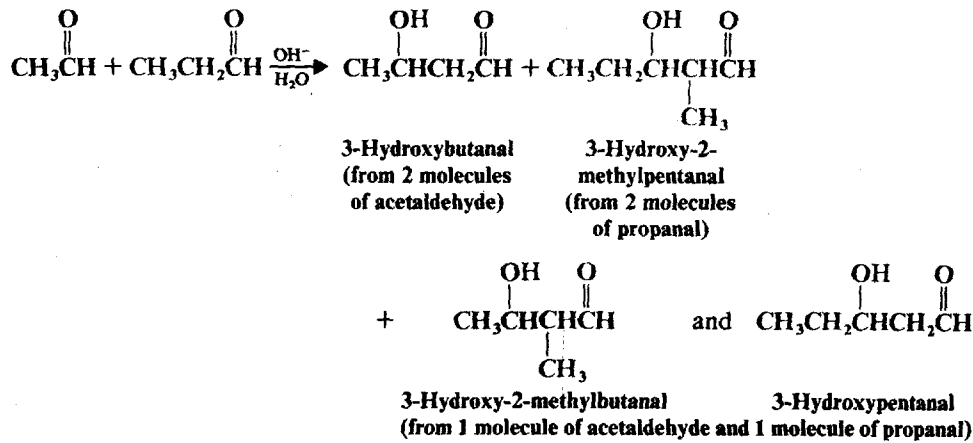
ปฏิกิริยา aldol condensation มีประโยชน์ใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์จำนวนมาก เพราะเป็นวิธีที่ใช้เชื่อมโมเลกุล 2 โมเลกุลเข้าด้วยกันโดยการเกิดพันธะ C-C และจะได้ผลิตภัณฑ์

$\beta$ -hydroxycarbonyl ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัล 2 หมู่คือ -OH และ -CHO สามารถใช้หมู่ฟังก์ชันนัลทั้ง 2 หมู่นี้ในการทำปฏิกิริยาต่อไป



## 8.2 ปฏิกริยา Cross Aldol Condensation

ปฏิกริยาอัลดอลที่เริ่มต้นด้วยสารประกอบคาร์บอนิลสองตัวที่แตกต่างกันในสารละลายที่เป็นเบสเรียกปฏิกริยา Cross Aldol Condensation ปฏิกริยานี้จะมีประโยชน์อย่างมากทางการสังเคราะห์ ถ้าหากว่าสารประกอบคาร์บอนิลทั้งสองต่างก็มีแอลฟาไฮโดรเจนเพราะจะได้ผลิตภัณฑ์ผสมหลายชนิด ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาของอะเซตัลดีไฮด์กับโพรพานัล (propanal) จะได้ผลิตภัณฑ์ผสมอย่างน้อย 4 ชนิด ดังสมการ

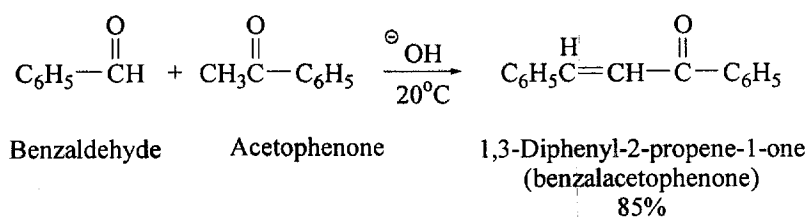
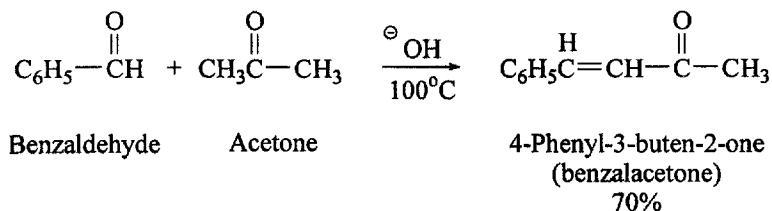


ในทางปฏิบัติเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกริยาข้างเคียง (side reaction) ปฏิกริยาการควบแน่นอัลดอล ควรใช้กับสารประกอบคาร์บอนิลที่ให้ตัวใดตัวหนึ่งมีแอลฟาไฮโดรเจนในสารละลายที่เป็นเบส โดยใส่สารประกอบคาร์บอนิลที่ไม่มีแอลฟาไฮโดรเจนลงไปในสารละลายเบสก่อน แล้วจึงค่อย ๆ เติมสารประกอบคาร์บอนิลที่มีแอลฟาไฮโดรเจนลงไป ตัวอย่างเช่น

THIS REACTANT WITH NO $\alpha$ HYDROGEN IS PLACED IN BASE	THIS REACTANT WITH AN $\alpha$ HYDROGEN IS ADDED SLOWLY		PRODUCT
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \\ \text{Benzaldehyde} \end{array}$	$+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ \text{Propanal} \end{array}$	$\xrightarrow[10^\circ\text{C}]{\text{OH}^-}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ \text{2-Methyl-3-phenyl-2-propenal} \\ \text{(\alpha-methylcinnamaldehyde)} \\ \text{(68\%)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \\ \text{Benzaldehyde} \end{array}$	$+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} \\ \text{Phenylacetaldehyde} \end{array}$	$\xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{OH}^-}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CCH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{2,3-Diphenyl-2-propenal} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCH} \\ \text{Formaldehyde} \end{array}$	$+$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH} \\ \text{2-Methylpropanal} \end{array}$	$\xrightarrow[40^\circ\text{C}]{\text{dil. Na}_2\text{CO}_3}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal} \\ \text{(>64\%)} \end{array}$

และถ้าเป็น crossed aldol reaction ของ อะลิฟาติกอัลดีไฮด์หรือแอลดีไฮด์ กับ อะโรมาติกแอลดีไฮด์จะเรียกว่า Claisen-Schmidt reaction.

ตัวอย่าง

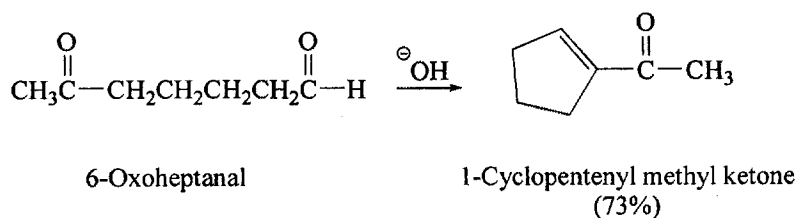


การที่ได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา Claisen-Schmidt เป็น  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde หรือ ketone นั้น เนื่องจากว่าพันธะคู่ที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $\alpha,\beta$  นั้นจะ conjugate อยู่กับหมู่คาร์บอนิล และ benzene ring ทำให้เกิด conjugation ขยายออกไป จะมีความเสถียรมากขึ้น

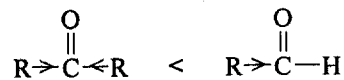
### 8.3 ปฏิกิริยาการเกิดเป็นวงโดยปฏิกิริยา Aldol condensation

#### (Cyclization via Aldol Condensation)

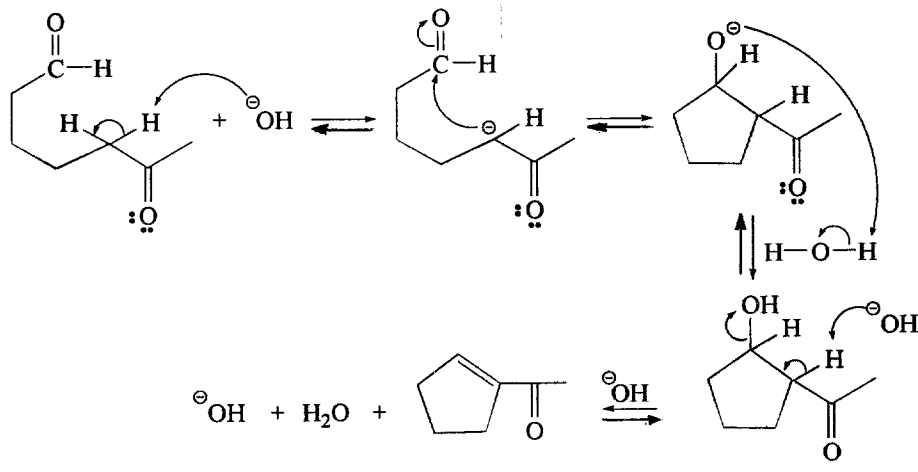
ปฏิกิริยา aldol condensation สามารถใช้สังเคราะห์สารที่เป็นวงที่มีขนาดวง 5 เหลี่ยมหรือ 6 เหลี่ยม (5-and-6-membered rings) หรือขนาดที่ใหญ่ขึ้น โดยทำให้เกิดปฏิกิริยา aldol condensation ในโมเลกุลนั้น เรียกว่า intramolecular aldol condensation และโมเลกุลที่จะเกิดการปิดวงโดยปฏิกิริยา intramolecular aldol condensation นั้นส่วนใหญ่จะเป็นสารพวก dialdehyde, keto aldehyde หรือ diketone ตัวอย่างเช่นเมื่อนำ keto aldehyde ที่มีชื่อว่า 6-oxoheptanal มาทำการ ปิดวงโดยมีเบสอยู่ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1-cyclopentenyl methyl ketone



ปฏิกิริยานี้มีโอกาสที่จะเกิด enolate anion ได้ถึง 3 แห่ง แต่การเกิด enolate ทางด้าน ketone และเข้า attack หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์จะเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลของ ketone มีความเป็นบวกน้อยกว่า เพราะมีหมู่แอลคิลซึ่งเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ 2 หมู่ ในขณะที่แอลดีไฮด์มีหมู่แอลคิลเพียงหมู่เดียว และการที่ ketone มีหมู่แอลคิลเกาะอยู่ 2 หมู่ ก็ทำให้มีความเกะกะมากกว่าแอลดีไฮด์จะเกิด steric hindrance ขึ้น (ผลบังคับ เนื่องจากหมู่ที่ใหญ่)



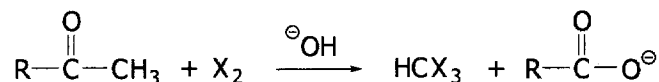
การเกิดวง 5 เหลี่ยม จะเกิดได้ดีกว่าการเกิดวง 7 เหลี่ยม  
กลไกของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



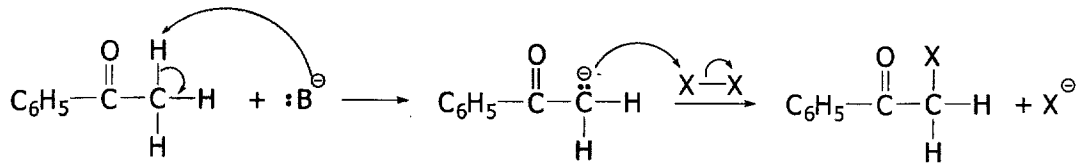
#### 8.4 ปฏิกิริยาการเกิดแฮโลฟอร์ม (The Haloform Reaction)

ปฏิกิริยาระหว่าง เมทิลคีโตน (methyl ketone) กับ แฮโลเจน เมื่อมีเบสอยู่จะเกิดการแทนที่  $\alpha$ -H ของหมู่เมทิล (methyl group) ด้วยแฮโลเจน (X) หลายครั้ง ซึ่งทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเกิดการแทนที่ด้วยแฮโลเจน 1 อะตอมแล้วทำให้  $\alpha$ -H ที่เหลืออยู่มีความเป็นกรดมากขึ้นเพราะแฮโลเจนมีค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยแฮโลเจนต่อไปจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแฮโลฟอร์ม ( $\text{HCX}_3$ )

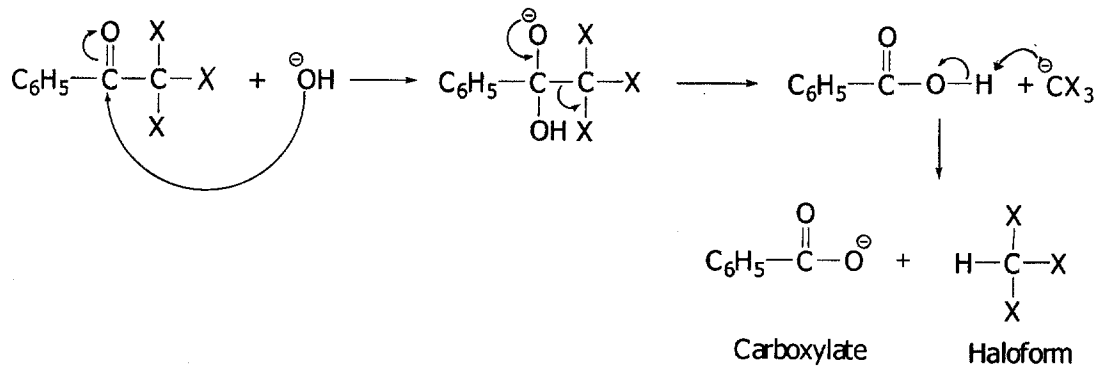
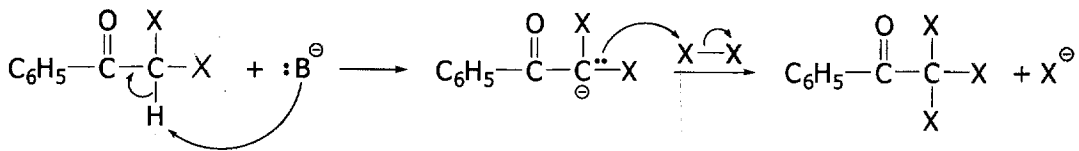
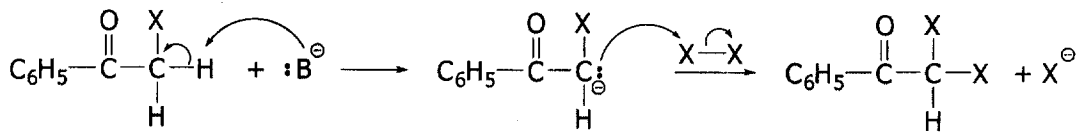
ตัวอย่าง



กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้

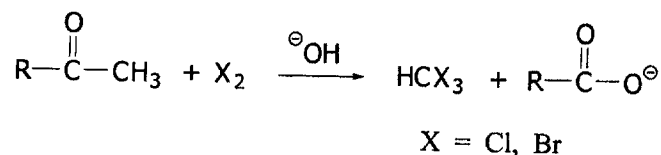


$\alpha$ -H มีความเป็นกรดมากขึ้นเพราะ  
X เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน



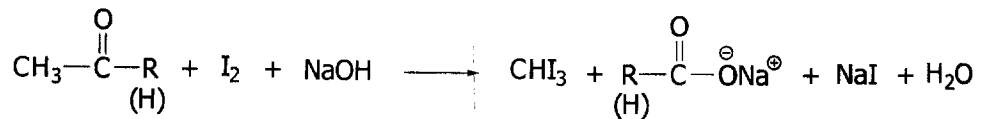
ปฏิกิริยาการเกิด haloform มีประโยชน์มากในการสังเคราะห์โดยการเปลี่ยน methyl ketone ไปเป็น carboxylic acid ปกติจะนิยมใช้คลอรีน ( $\text{Cl}_2$ ) และ โบรมีน ( $\text{Br}_2$ ) ในปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดผลเป็น คลอโรฟอร์ม ( $\text{CHCl}_3$ ) และโบรโมฟอร์ม ( $\text{CHBr}_3$ ) ซึ่งเป็นของเหลวที่ไม่ละลายน้ำทำให้แยกออกได้ง่าย

**ตัวอย่าง**

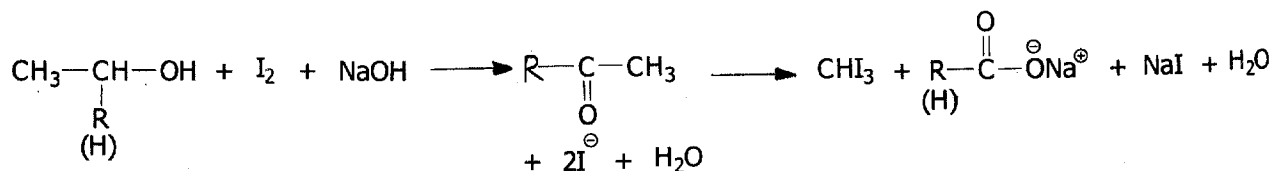


นอกจากนี้ปฏิกิริยาระหว่าง methyl ketone กับ iodine ( $I_2$ ) ในสารละลายเบส จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีเหลืองของไอโอโดฟอร์ม (iodoform,  $CHI_3$ ) จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า **iodoform test** ซึ่งใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนที่มีหมู่อะเซทิล (acetyl group,  $CH_3-CO$ ) เป็นองค์ประกอบอยู่และสามารถใช้หาโครงสร้างของสารประกอบแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ hydroxyethyl group ( $-CH(OH)-CH_3$ ) ได้ สารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตนจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีเหลืองของ  $CHI_3$ , mp  $119^\circ C$

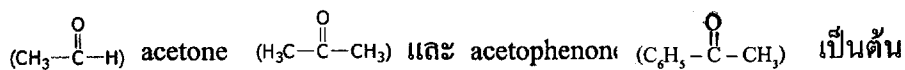
ปฏิกิริยา iodoform test เป็นดังนี้



ส่วนสารประกอบแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ hydroxyethyl ( $-CH(OH)-CH_3$ ) อยู่จะถูกออกซิไดซ์โดย  $I_2 + NaOH$  ก่อนได้เป็น methyl ketone ซึ่งจะมีหมู่อะเซทิลอยู่ และจะทำปฏิกิริยาต่อเกิดตะกอนสีเหลืองของ  $CHI_3$



ตัวอย่างสารที่ให้ผลบวกเกิด iodoform ได้แก่ ethanol ( $CH_3-CH_2-OH$ ), acetaldehyde



9. ปฏิกิริยาการเกิดเฮมิอะซีตาล (Hemiacetal) และอะซีตาล (Acetal) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์

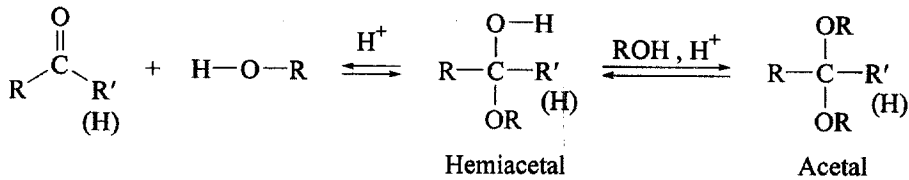
แอลดีไฮด์และคีโตนทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งได้ผลิตภัณฑ์เป็น Hemiacetal หรือ Acetal ขึ้นกับจำนวน mole ของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ถ้าใช้แอลกอฮอล์ 1 mole ทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น Hemiacetal

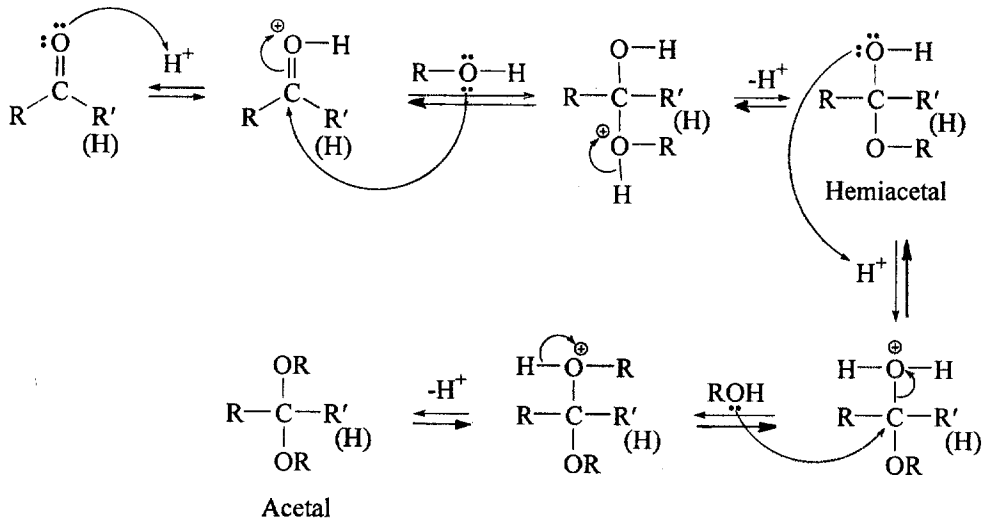
ถ้าใช้แอลกอฮอล์ 2 mole ทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น Acetal

โดยปกติการเกิด hemiacetal หรือ acetal จะมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง

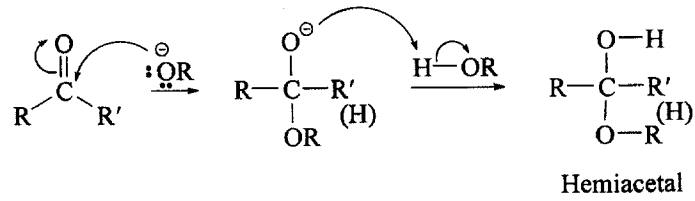
เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้

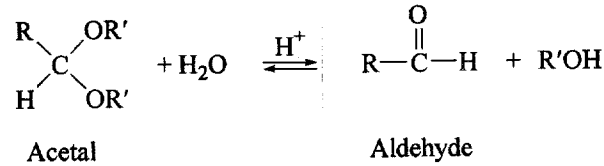


เมื่อมีเบสเป็นตัวเร่ง กลไกปฏิกิริยาดังนี้

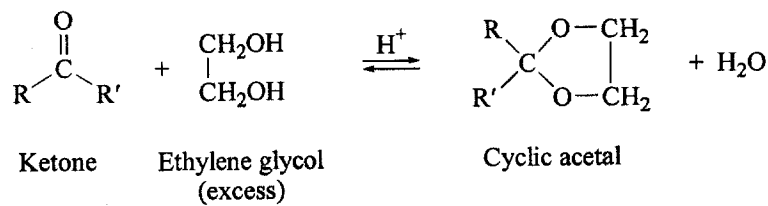


ทุกขั้นตอนของการเกิด acetal จากแอลดีไฮด์จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ แต่ถ้าใช้ alcohol ที่ปราศจากน้ำมากเกินไป และมีกรดที่ปราศจากน้ำจำนวนเล็กน้อย (เช่น ก๊าซ HCl หรือ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เข้มข้น) เป็นตัวเร่งสมดุลก็จะไปทางผลิตภัณฑ์ และเมื่อได้ acetal แล้ว เราสามารถแยก acetal ได้ โดยทำให้เป็นกลาง และระเหยแอลกอฮอล์ส่วนมากเกินไป

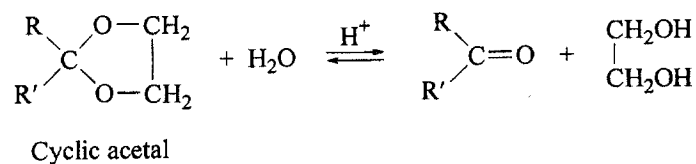
เราสามารถเปลี่ยน acetal กลับเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตนใหม่ได้ โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด (acid hydrolysis) ดังนี้



สำหรับคีโตนจะเกิด acetal ได้ไม่ดี ถ้าใช้แอลกอฮอล์ธรรมดา (ROH) และก๊าซ HCl แต่ถ้าเป็นพวก 1,2-diols (มีหมู่ -OH 2 หมู่) และมีกรดเล็กน้อย เช่น ethylene glycol  $\begin{pmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{pmatrix}$  จะเกิดเป็น cyclic acetal ได้ดี



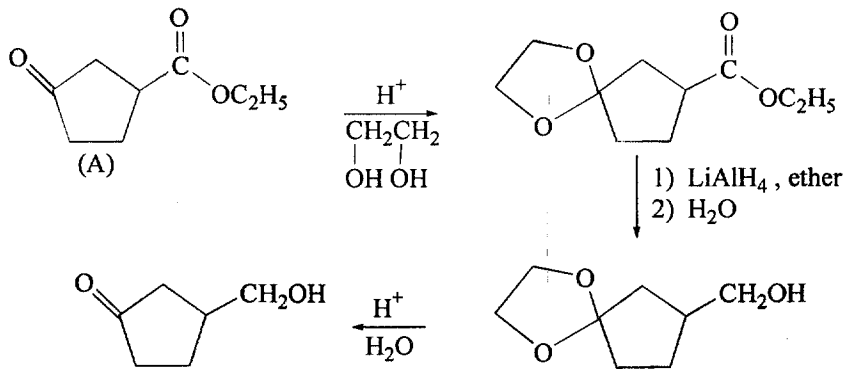
Cyclic acetal ที่เกิดขึ้นสามารถที่จะทำย้อนกลับเป็นคีโตนได้โดยใช้กรดในน้ำเช่นเดียวกับ acetal



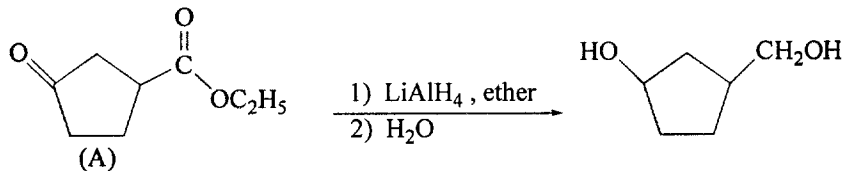


การเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคีโตนไปเป็น acetal หรือ cyclic acetal นี้ เป็นวิธีการที่ใช้ป้องกันหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคีโตน เมื่อไม่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้น acetal ก็ทำหน้าที่เป็น Protecting group เนื่องจาก acetal หรือ cyclic acetal จะทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดแต่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายด่าง

ตัวอย่าง เมื่อนำสาร (A) ซึ่งมีหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ของคีโตน และหมู่เอสเทอร์ ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) อยู่ แต่ต้องการรีดิวซ์เฉพาะหมู่เอสเทอร์เท่านั้น ดังนั้นจะต้อง protect หมู่  $\text{C}=\text{O}$  ของคีโตน ก่อน มิฉะนั้นหมู่  $\text{C}=\text{O}$  จะถูกรีดิวซ์ด้วยดังนี้

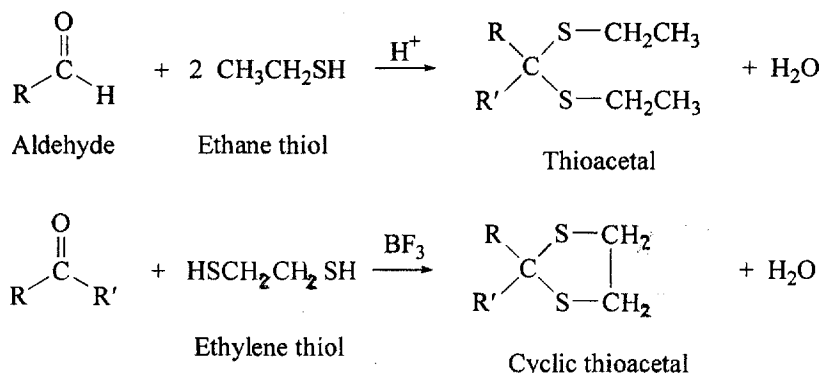


ถ้าไม่ protect หมู่คาร์บอนิลของสาร (A) โดยให้ทำปฏิกิริยากับ  $\text{LiAlH}_4$  โดยตรง ผลลัพธ์ที่ได้จะเป็นดังนี้

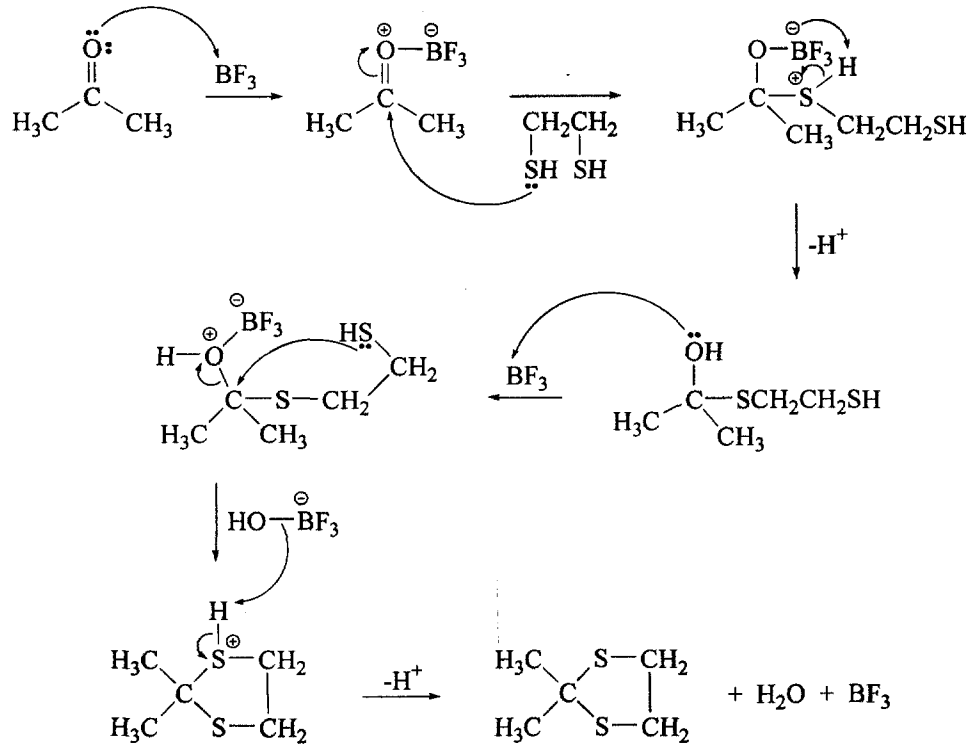


## 10. ปฏิกิริยาการเกิด Thioacetal โดยให้ทำปฏิกิริยากับไธออล (Thiols, $\text{RSH}$ )

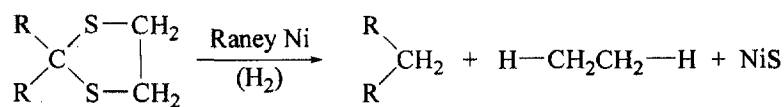
แอลดีไฮด์ และคีโตน สามารถทำปฏิกิริยากับไธออลได้ โดยมีกรดหรือกรดลิวอิสเป็นตัวเร่ง ได้ผลิตภัณฑ์เป็น thioacetal และ cyclic thioacetal ดังนี้



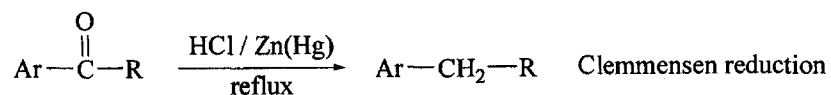
กลไกปฏิกิริยาการเกิด cyclic thioacetal จะคล้ายกับการเกิด acetal เป็นดังนี้ และ  $\text{BF}_3$  เป็นกรด ลิวอิสซึ่งสามารถรับอิเล็กตรอนเหมือนกับ  $\text{H}^+$



ทั้ง Thioacetal และ cyclic thioacetal มีความสำคัญในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ เพราะ เมื่อนำ thioacetal หรือ cyclic thioacetal มาทำปฏิกิริยากับ Raney nickel จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น hydrocarbons โดยเกิด desulfurization ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีที่เปลี่ยนหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ของแอลดีไฮด์ หรือคีโตน เป็นหมู่ methylene ( $\text{CH}_2$ ) ได้



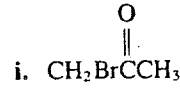
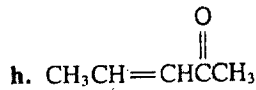
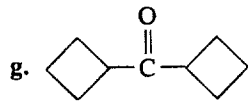
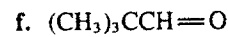
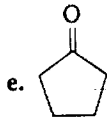
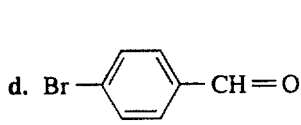
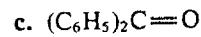
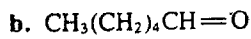
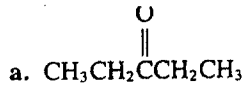
วิธีอื่นที่ใช้เปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่เมทิลีนคือ 1) **Wolff-Kishner reduction** ซึ่งได้กล่าวไปแล้ว ในปฏิกิริยารีดักชันของคีโตนและ 2) **Clemmensen reduction** เป็นปฏิกิริยาการรีดิวซ์คีโตน ด้วยการ reflux กับกรดไฮโดรคลอริก ( $\text{HCl}$ ) ที่มี amalgamated zinc [ $\text{Zn(Hg)}$ ] อยู่



## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 7

## Aldehydes and Ketones

1. จงเขียนชื่อสารต่อไปนี้ตามระบบ IUPAC



2. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารที่มีชื่อต่อไปนี้

(a) 3, 5 - Dinitrobenzaldehyde

(b) 2-octanone

(c) m-chlorobenzaldehyde

(d) 2-butenal

(e) p-tolualdehyde

(f) 2, 2- dibromohexanal

(g) 4-methylpentanal

(h) benzyl phenyl ketone

(i) p-benzoquinone

(j) 1-phenyl 2-butanone

3. จงทำนายผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ phenylacetaldehyde  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$  กับตัว  
เข้าทำปฏิกิริยาในแต่ละข้อ ดังต่อไปนี้

(a)  $\text{NaBH}_4$  then  $\text{H}_3\text{O}^+$

(b) Tollens' reagent

(c)  $\text{NH}_2\text{OH}$

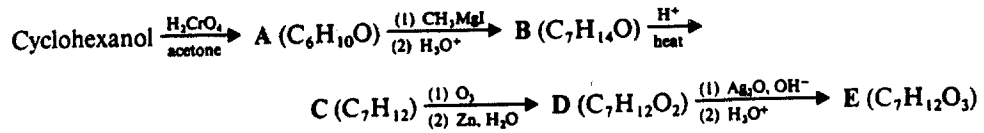
(d)  $\text{H}_3\text{C MgBr}$  then  $\text{H}_3\text{O}^+$

(e)  $\text{H}_2\text{N NH}_2$ ,  $\text{KOH}$

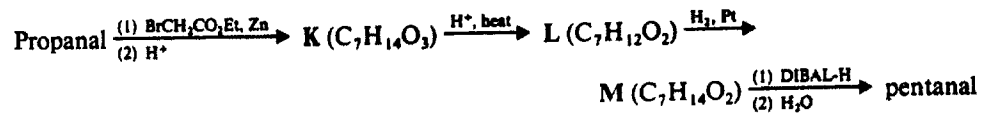
(f)  $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{Zn}$  then  $\text{H}_3\text{O}^+$

(g)  $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{Ph})_3$

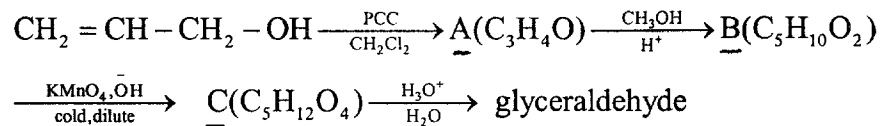
4. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบ A-E ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่แสดงไว้ในสมการต่อไปนี้



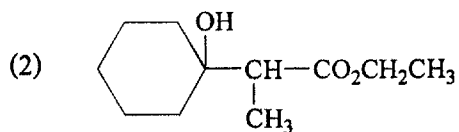
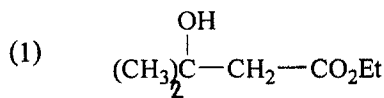
5. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบ K-M ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่แสดงไว้ในสมการต่อไปนี้



6. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบ A-C ที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ glycerinaldehyde

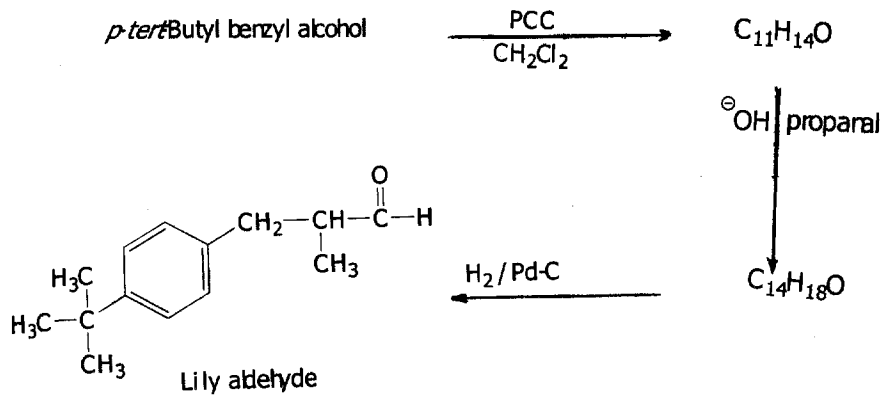


7. จงสังเคราะห์สารต่อไปนี้ โดยใช้ Reformatsky reaction

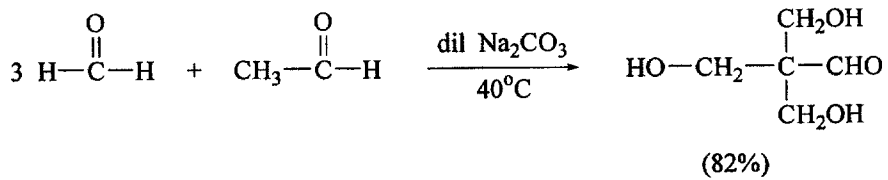


8. จงแสดงวิธีการสังเคราะห์ Cinnamaldehyde ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ ) โดยใช้ปฏิกิริยา Crossed aldol reaction

9. จงเติมผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอน ของการสังเคราะห์น้ำหอม ที่มีชื่อว่า Lily aldehyde ( $C_{14}H_{20}O$ ) โดยอาศัยปฏิกิริยา aldol condensation



10. จงเขียนกลไกปฏิกิริยาเมื่อนำ formaldehyde ที่มากเกินไปมาทำปฏิกิริยากับ acetaldehyde ในสารละลายเบส ดังแสดง



11. จากสารที่กำหนดให้ สารชนิดไหนที่ให้ผลบวกกับ iodoform test

- |                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| 1. Acetone      | 6. Pentanal          |
| 2. Acetophenone | 7. 2-Pentanol        |
| 3. Butanone     | 8. 3-Pentanol        |
| 4. 2-Pentanone  | 9. 2-Butanol         |
| 5. 3-Pentanone  | 10. 2-Phenyl ethanol |

12. ในอุตสาหกรรมการสังเคราะห์ 1-butanol จะเริ่มจาก acetaldehyde จงแสดงวิธีการสังเคราะห์นี้

## บทที่ 8

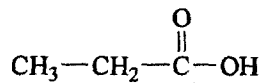
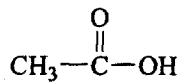
### กรดคาร์บอกซิลิก และอนุพันธ์ (Carboxylic Acids and Their Derivatives)

กรดคาร์บอกซิลิกเป็นกรดอินทรีย์เป็นสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group,  $-\text{CO}_2\text{H}$  หรือ  $\text{COOH}$ ) เป็นองค์ประกอบและเกาะอยู่กับหมู่แอลคิล (R) มีสูตรทั่วไป คือ

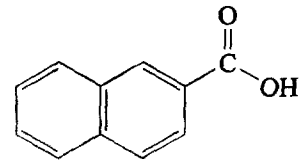
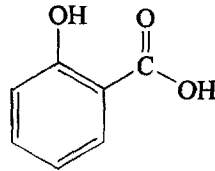
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  โดย R อาจเป็นอะตอมไฮโดรเจน หรือ หมู่ อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (Aliphatic hydrocarbons) หรือ อะโรแมติก (Aromatics)

ตัวอย่าง

aliphatic carboxylic acid



aromatic carboxylic acid

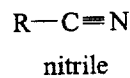
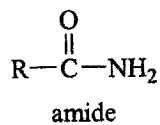
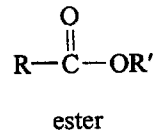
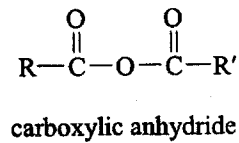
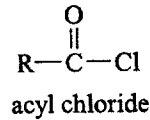
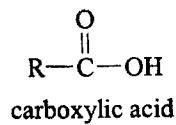


หมู่คาร์บอกซิลิกนี้เป็นหมู่หนึ่งของหมู่ฟังก์ชันนัล (functional groups) ที่เกิดขึ้นอย่างมากมายในทางเคมี และ ชีวะเคมี ไม่เพียงแต่กรดคาร์บอกซิลิกตัวมันเองเท่านั้นอนุพันธ์ของมันก็มีความสำคัญเป็นอย่างมาก

อนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก หมายถึง สารอินทรีย์ที่เมื่อถูกไฮโดรไลส์แล้วจะได้

ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก โดยมีหมู่ acyl ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ) อยู่ ดังนั้น โครงสร้างของอนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก จะคล้ายกับกรดคาร์บอกซิลิก โดยมีหมู่ chloride ( $-\text{Cl}$ ), acyloxy ( $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ), alkoxy ( $-\text{OR}$ ) และ amino ( $-\text{NH}_2$ ) หรือ alkyl amino ( $-\text{HNR}$  หรือ  $-\text{NR}_2$ ) แทนที่หมู่ hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ของกรดคาร์บอกซิลิก หรือ หมู่ไนทริล

ตัวอย่าง อนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก



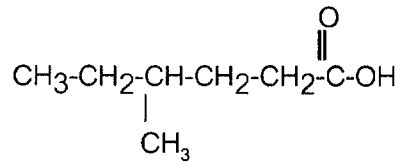
## 8.1 การเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์

### 8.1.1 กรดคาร์บอกซิลิก

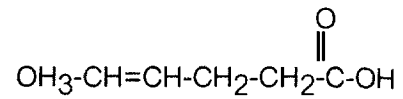
โดยปกติการเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิกที่มีโมเลกุลเล็ก มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 4 อะตอม ยังนิยมเรียกชื่อแบบสามัญ เนื่องจากเมื่อแรกพบหรือเตรียมได้นั้นมักได้มาจากพืชและสัตว์ จึงได้ชื่อตามแหล่งที่มาเช่น กรดนม หรือกรดฟอร์มิก (formic acid, H-COOH) ได้ชื่อมาจากคำภาษาลาติน ฟอร์มิกา (formica) แปลว่า มด กรดเอทานอิก เรียกชื่อสามัญว่า กรดอะซิติก ได้ชื่อมาจากคำภาษาลาติน อะซิทัม (acetum or vinegar) แปลว่า น้ำส้มสายชู

กรดบิวทาโนอิก ซึ่งเป็นต้นเหตุของกลิ่น เมื่อเนยเกิดเหม็นหืน จึงเรียกชื่อสามัญว่า กรดบิวทีริก (butyric acid) มาจากภาษาลาติน butyrum แปลว่า เนย กรดเพนทาโนอิก ซึ่งสกัดได้จากต้นวาเลเรียน (Valerian) เป็นต้นไม้ยืนต้น จึงมีชื่อสามัญว่า กรดวาเลริก (valeric acid) กรดเฮกซาโนอิก เป็นสารที่ทำให้เกิดกลิ่นในแพะ จึงเรียกชื่อสามัญว่า กรดแคพโรอิก (caproic acid) ซึ่งมาจากภาษาลาตินว่า caper แปลว่า แพะ และ กรดออกทาดेคาโนอิก ชื่อสามัญจะเรียกว่า กรดสเตียริก (stearic acid) มาจากภาษากรีก stear แปลว่า ไข เป็นต้น นอกจากนี้ ยังมีชื่อสามัญของกรดคาร์บอกซิลิกอีกจำนวนมาก ซึ่งไม่นิยมใช้ และไม่เป็นระบบ ดังนั้น เพื่อให้เป็นระบบสากล จึงนิยมเรียกชื่อโดยใช้เป็นระบบ IUPAC ซึ่งการเรียกชื่อกรดคาร์บอกซิลิก แบบสามัญ และตามระบบ IUPAC ได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 8.1

การเรียกชื่อกรดตามระบบ IUPAC (The International Union of Pure and applied Chemistry) ให้เลือกโซ่ที่ยาวที่สุดของแอลเคน ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ด้วย โดยให้คาร์บอนของหมู่คาร์บอกซิลเป็นตำแหน่งที่ 1 แล้วตัด e ตัวสุดท้ายที่เป็นชื่อของแอลเคน ออกแล้วเติม -oic acid เข้าไปแทน เช่น

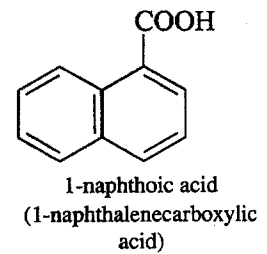
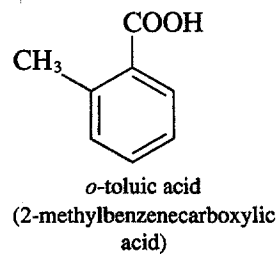
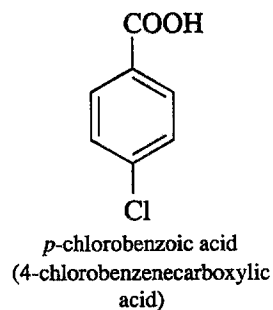
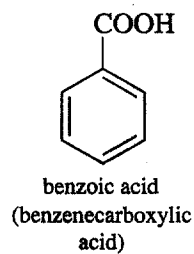


4-Methylhexanoic acid



4-Hexenoic acid

สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกต่อกับสารประกอบพวกอะโรแมติกมักเรียกตามชื่อของสารประกอบอะโรแมติกนั้น เช่น


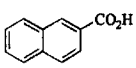


ตัวอย่างการเรียกชื่อกรดตามระบบ IUPAC ได้แสดงไว้ในตารางที่ 8.1



ตารางที่ 8.1 การเรียกชื่อ และสมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิก

สูตรโครงสร้าง	การเรียกชื่อ		สมบัติทางกายภาพ			
	ระบบ IUPAC	ชื่อสามัญ	m.p. (°C)	b.p. (°C)	Water solubility	pK <sub>a</sub>
HCO <sub>2</sub> H	Methanoic acid	Formic acid	8	100. 5	∞	3.7 5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Ethanoic acid	Acetic acid	16.6	118	∞	4.7 6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Propanoic acid	Propionic acid	-21	141	∞	4.8 7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Butanoic acid	Butyric acid	-6	164	∞	4.8 1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Pentanoic acid	Valeric acid	-34	187	4.97	4.8 2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	Hexanoic acid	Caproic acid	-3	205	1.08	4.8 4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> H	Octanoic acid	Caprylic acid	16	239	0.07	4.8 9
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CO <sub>2</sub> H	Decanoic acid	Capric acid	31	269	0.015	4.8 4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO <sub>2</sub> H	Dodecanoic acid	Lauric acid	44	179 <sup>18</sup>	0.006	5.3 0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CO <sub>2</sub> H	Tetradecanoic acid	Myristic acid	59	200 <sup>20</sup>	0.002	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CO <sub>2</sub> H	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	63	219 <sup>17</sup>	0.0007	6.4 6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CO <sub>2</sub> H	Octadecanoic acid	Stearic acid	70	383	0.0003	
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Chloroethanoic acid	Chloroacetic acid	63	189	Very soluble	2.8 6
Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H	Dichloroethanoic acid	Dichloroacetic acid	10.8	192	Very soluble	1.4 8
Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	Trichloroethanoic acid	Trichloroacetic acid	56.3	198	Very soluble	0.7 0
CH <sub>3</sub> CHClCO <sub>2</sub> H	2-Chloropropanoic acid	α-Chloropropionic acid		186	Soluble	2.8 3
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	3-Chloropropanoic	β-Chloropropionic	61	204	Soluble	3.9

$C_6H_5CO_2H$	Benzoic acid	Benzoic acid	122	250	0.34	4.1 9
$p-CH_3C_6H_4CO_2H$	4-Methylbenzoic acid	<i>p</i> -Toluic acid	180	275	0.03	4.3 6
$p-ClC_6H_4CO_2H$	4-Chlorobenzoic acid	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	242		0.009	3.9 8
$p-NO_2C_6H_4CO_2H$	4-Nitrobenzoic acid	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	242		0.03	3.4 1
	1-Naphthoic acid	$\alpha$ -Naphthoic acid	160	300	Insoluble	3.7 0
	2-Naphthoic acid	$\beta$ -Naphthoic acid	185	>300	Insoluble	4.1 7

### 8.1.2 กรดไดคาร์บอกซิลิก

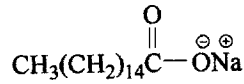
เป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่คาร์บอกซิล 2 หมู่ เรียกว่า alkanedioic acid ในระบบ IUPAC ซึ่งพบว่าส่วนใหญ่ชื่อสามัญของกรดเหล่านี้เป็นที่นิยมในการเรียกชื่อสามัญของกรดไดคาร์บอกซิลิกที่ง่าย ๆ บางตัวและคุณสมบัติทางกายภาพแสดงไว้ในตารางที่ 8.2

ตารางที่ 8.2 การเรียกชื่อสามัญของกรดไดคาร์บอกซิลิก พร้อมทั้งจุดหลอมเหลว และ ความเป็นกรด

สูตรโครงสร้าง	ชื่อสามัญ	จุดหลอม เหลว	$pK_a$ (ที่ 25°C)	
			$pK_1$	$pK_2$
$HO_2C-CO_2H$	Oxalic acid	189 (dec)	1.2	4.2
$HO_2CCH_2CO_2H$	Malonic acid	136	2.9	5.7
$HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	Succinic acid	187	4.2	5.6
$HO_2C(CH_2)_3CO_2H$	Glutaric acid	98	4.3	5.4
$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	Adipic acid	153	4.4	5.6
<i>cis</i> - $HO_2C-CH=CH-CO_2H$	Maleic acid	131	1.9	6.1
<i>trans</i> - $HO_2C-CH=CH-CO_2H$	Fumaric acid	287	3.0	4.4



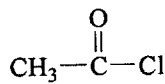
เกลือโซเดียม หรือ โปแตสเซียมของกรดคาร์บอกซิลิก จะละลายน้ำได้ตัวอย่างเช่น เกลือโซเดียมหรือโปแตสเซียมของกรดที่มีโซ่ยาวจะเป็นส่วนประกอบหลักในสบู่ (จะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อสบู) เช่น



sodium palmitate เป็นสบู่ชนิดหนึ่ง

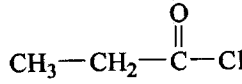
#### 8.1.4 แอซิดคลอไรด์ (Acid Chlorides)

แอซิดคลอไรด์ อาจจะเรียกว่า แอซิดคลอไรด์ (acid chlorides) หรือแอซิลคลอไรด์ (acyl chloride) การเรียกชื่อจะคล้ายกับกรดคาร์บอกซิลิกโดยตัดคำท้าย -ic acid ของกรดคาร์บอกซิลิก



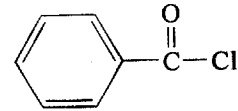
Ethanoyl chloride  
(Acetyl chloride)

m.p.  $-112^{\circ}\text{C}$  ; b.p.  $51^{\circ}\text{C}$



Propanoyl chloride

m.p.  $-94^{\circ}\text{C}$  ; b.p.  $80^{\circ}\text{C}$



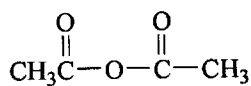
Benzoyl chloride

m.p.  $-1^{\circ}\text{C}$  ; b.p.  $19^{\circ}\text{C}$

ออกไป และเติม -yl chloride ลงไปแทน ทั้งชื่อ IUPAC และชื่อสามัญ

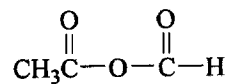
#### 8.1.5 แอซิดแอนไฮไดรด์ (Acid Anhydride)

การเรียกชื่อ แอซิดแอนไฮไดรด์หรือคาร์บอกซิลิกแอนไฮไดรด์ จะคล้ายกับกรดคาร์บอกซิลิก โดยตัดคำท้ายว่า acid ของกรดคาร์บอกซิลิกออก และเติมคำว่า anhydride ลงไปแทน



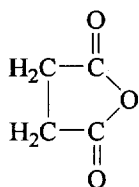
Ethanoic anhydride  
(Acetic anhydride)

m.p.  $-73^{\circ}\text{C}$

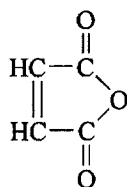


Ethanoic methanoic anhydride  
(Acetic formic anhydride)

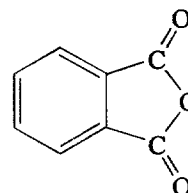
ตัวอย่าง cyclic acid anhydride



Succinic anhydride  
m.p. 121°C



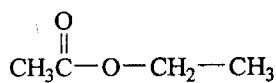
Maleic anhydride  
m.p. 53°C



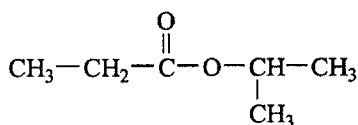
Phthalic anhydride  
m.p. 131°C

### 8.1.6 เอสเทอร์ (Esters)

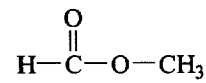
เอสเทอร์เป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสูตรทั่วไป คือ  $R-C(=O)-O-R'$  การเรียกชื่อเอสเทอร์ตามระบบ IUPAC ให้แบ่งเอสเทอร์ออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่มาจากแอลกอฮอล์ ( $OR'$ ) และส่วนที่มาจากกรด ( $R-C(=O)-$ ) โดยเรียกชื่อของหมู่แอลคิลส่วนที่มาจากแอลกอฮอล์ก่อน แล้วตามด้วยส่วนที่มาจากกรด โดยตัด  $-ic$  acid ทำชื่อกรดออกแล้วเติม  $-ate$  เข้าไปแทน



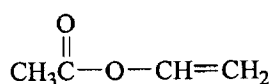
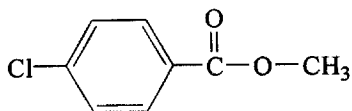
Ethyl ethanoate  
(ethyl acetate)



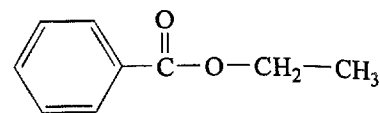
Isopropyl propanoate



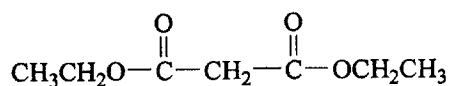
Methyl methanoate  
(methyl formate)

Ethenyl ethanoate  
(vinyl acetate)\*

Methyl-p-chlorobenzoate



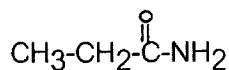
Ethyl benzoate



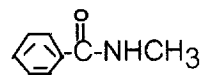
Diethyl malonate

### 8.1.7 เอไมด์ (Amides)

เอไมด์เป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}$  โดยการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ของกรดด้วยหมู่อะมีน (-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) การเรียกชื่อถ้าเป็นชื่อสามัญให้ตัด -ic acid ท้ายชื่อของกรดออกแล้ว และถ้าตามระบบ IUPAC ให้ตัด -oic acid ท้ายชื่อกรดออกแล้วเติมคำว่า -amide เข้าไปแทนที่ และหมู่อัลคิล (alkyl group) ที่เกาะอยู่กับอะตอมไนโตรเจน (-N) ให้เรียกหน้าหน้าโดยให้บอกตำแหน่งของหมู่อัลคิลที่เกาะคือ N- หรือ N, N-

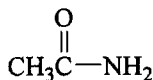
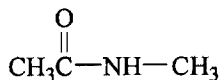
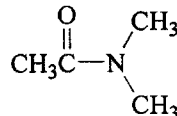
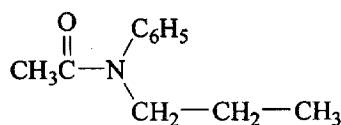
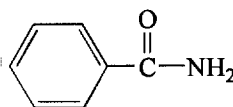


Propanamide



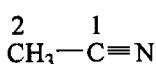
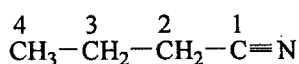
N-methyl-

benzamide

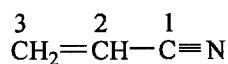
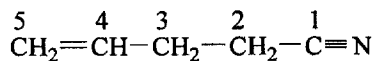
Ethanamide  
(Acetamide)\*  
m.p. 82°C ; b.p. 221°CN-Methyl acetamide  
m.p. -20°C ; b.p. 166°CN,N-Dimethyl acetamide  
b.p. 205°CN-Phenyl-N-propyl acetamide  
m.p. 49°C ; b.p. 266°C ที่ 712 ทอร์Benzamide  
m.p. 130°C ; b.p. 290°C

## 8.1.8 ไนทริล (nitrile)

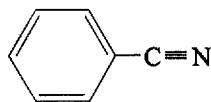
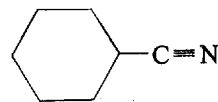
ไนทริลเป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{R-C}\equiv\text{N}$  การเรียกชื่อไนทริลในระบบ IUPAC นั้น เรียกคล้ายสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และเติมคำว่า nitrile ลงท้าย และให้ตำแหน่งคาร์บอนของหมู่ไซยาโน ( $-\text{CN}$ ) เป็นตำแหน่งที่ 1 เสมอ

Ethanenitrile  
(Acetonitrile)\*

Butanenitrile

Propene nitrile  
(Acrylonitrile)\*

4-Pentenitrile

Benzenecarbonitrile  
(benzonitrile)

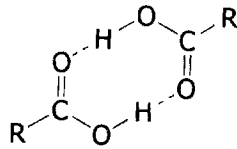
Cyclohexane carbonitrile

## 8.2 คุณสมบัติทางกายภาพของกรดคาร์บอกซิลิก และอนุพันธ์

(Physical properties of carboxylic acids and their derivatives)

### 8.2.1 กรดคาร์บอกซิลิก

กรดคาร์บอกซิลิกเป็นสารที่มีขั้ว (polar substances) โมเลกุลของมันสามารถที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลได้ถึง 2 แห่ง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนนี้ กรดคาร์บอกซิลิกมักจะรวมกันเป็นไดเมอร์ทำให้กรดคาร์บอกซิลิกในสถานะของเหลวมีจุดเดือดสูงกว่าที่ควร (ตารางที่ 8.1) กรดคาร์บอกซิลิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โมเลกุลเล็กที่มีจำนวนคาร์บอน 1-4 อะตอม จะละลายน้ำได้ดีมาก จากตารางที่ 8.1 กรดคาร์บอกซิลิกที่ตัวแรกจะละลายน้ำได้ดีมากและสภาพการละลายน้ำได้ของมันลดลง เมื่อกรดคาร์บอกซิลิกมีโซ่คาร์บอนยาวขึ้น โมเลกุลใหญ่ขึ้น กรดคาร์บอกซิลิกเป็นกรดอ่อนค่า  $K_a$  อยู่ในช่วง  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  ค่า  $pK_a$  ประมาณ 4 - 6 ดังแสดงในตารางที่ 8.2 (ค่า  $K_a$  ยิ่งมากหรือ  $pK_a$  ยิ่งมีค่าน้อยก็ยิ่งมีความเป็นกรดแก่มากยิ่งขึ้น)



พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกรดคาร์บอกซิลิก

### 8.2.2 เอสเทอร์ (Esters)

เอสเทอร์ เป็นสารที่มีขั้ว แต่ไม่มี H ที่เกาะอยู่กับอะตอมออกซิเจน ดังนั้นจึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ จึงทำให้เอสเทอร์มีจุดเดือดต่ำกว่ากรดคาร์บอกซิลิก และแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน จุดเดือดของเอสเทอร์จะใกล้เคียงกับแอลดีไฮด์ และ คีโตน ดังแสดงในตารางที่ 8.3

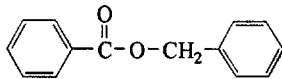
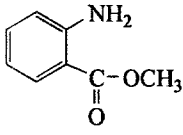


ตารางที่ 8.3 ตัวอย่างเอสเทอร์พร้อมทั้งจุดหลอมเหลว จุดเดือด และการละลาย

สูตรโครงสร้าง	ชื่อ	จุดหลอม เหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	การละลายน้ำ (กรัม/100มล. ที่ 20°C)
$\text{HCO}_2\text{CH}_3$	Methyl formate	-99	31.5	ละลายได้ดีมาก
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl formate	-79	54	ละลายได้บ้าง
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	Methyl acetate	-99	57	24.4
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl acetate	-82	77	7.39 (25°C)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>n</i> -Propyl acetate	-93	102	1.89
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	<i>n</i> -Butyl acetate	-74	125	1.0 (22°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl propanoate	-73	99	1.75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl butanoate	-93	120	0.51
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl pentanoate	-91	145	0.22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl hexanoate	-68	168	0.063
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$	Methyl benzoate	-12	199	0.15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethyl benzoate	-35	213	0.08
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Phenyl acetate		196	ละลายได้เล็กน้อย
<i>o</i> - $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	Methyl salicylate	-9	223	0.74 (30°C)

โดยทั่วไปเอสเทอร์มีกลิ่นหอม มักจะเป็นที่มาของกลิ่นผลไม้ต่าง ๆ และดอกไม้บางชนิด ดังแสดงในตารางที่ 8.4

ตารางที่ 8.4 ตัวอย่างเอสเทอร์ที่ทำให้เกิดกลิ่นที่พบในผลไม้และดอกไม้

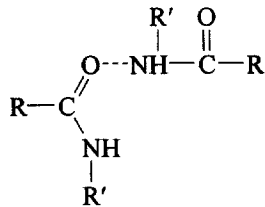
ชื่อ	โครงสร้าง	กลิ่น
Ethyl butanoate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	สับปะรด
Octyl acetate (Octyl ethanoate)	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	ส้ม
Isopentyl acetate	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	กล้วย
Isopentyl pentanoate	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	แอปเปิ้ล
benzyl benzoate		มะลิ
Methyl anthranilate (Methyl-2-aminobenzoate)		องุ่น

### 8.2.3 แอซิคคลอไรด์ และแอซิคแอนไฮไดรด์

แอมิโดไครด์ และ แอมิโดไฮไดรด์ มีจุดเดือดใกล้เคียงกับ เอสเทอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เพราะแอมิโดไครด์ และแอมิโดไฮไดรด์ ก็เป็นโมเลกุลที่มีขั้ว และไม่มี H เกาะอยู่กับอะตอม O จึงไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล เหมือนกับเอสเทอร์

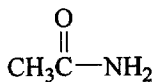
#### 8.2.4 เอไมด์

โมเลกุลของเอไมด์ที่ไม่มีหมู่เกาะอยู่ที่อะตอมไนโตรเจน ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ) หรือมีหมู่เกาะเพียง 1 หมู่เท่านั้น ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}$ ) จะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ จึงทำให้เอไมด์เหล่านี้มีจุดหลอมเหลวสูง และจุดเดือดสูงแต่ถ้ามีหมู่ที่เกาะอยู่กับอะตอมไนโตรเจน 2 หมู่ ซึ่งเรียกว่า N,N-disubstituted amide จะไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ จึงทำให้มีจุดหลอมเหลว และจุดเดือดต่ำกว่า

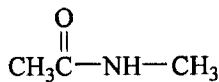


#### พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเอไมด์

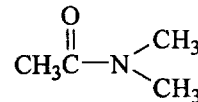
ตัวอย่างเช่น



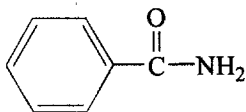
Acetamide  
m.p. 82°C ; b.p. 221°C



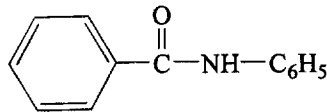
N-Methyl acetamide  
m.p. 28°C ; b.p. 20.6°C



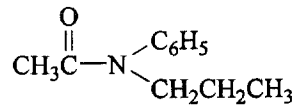
N,N-Dimethyl acetamide  
m.p. -20°C ; b.p. 166°C



Benzamide  
m.p. 128°C ; b.p. 290°C



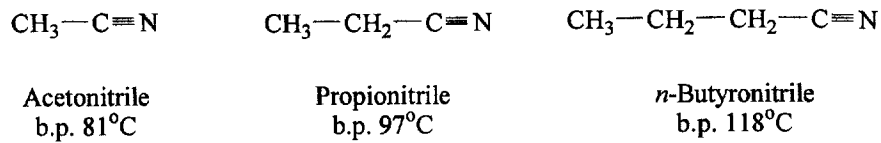
N-Phenylbenzamide  
(Benzanilide)  
m.p. 163°C, b.p. 117-9°C  
at 10torr (subline)



N-Phenyl-N-propyl acetamide  
m.p. 49°C ; b.p. 266°C at 712 torr

#### 8.2.5 ไนทริล

เป็นโมเลกุลที่มีขั้วและไม่มี H เกาะอยู่กับอะตอมไนโตรเจน จึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ ในทริลจึงมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่ำ

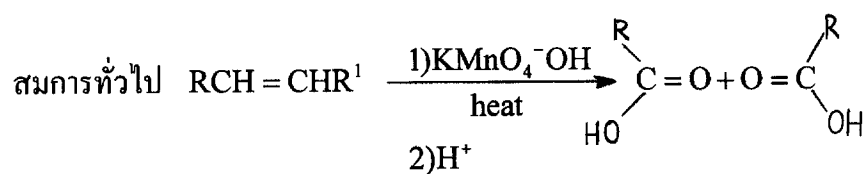
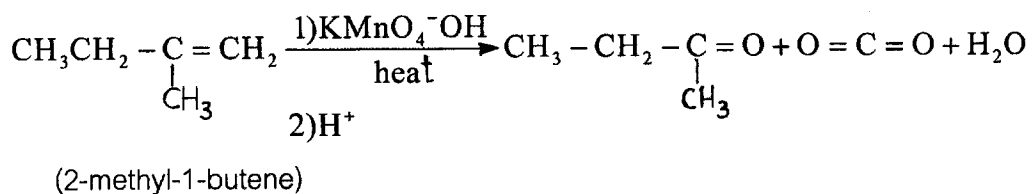
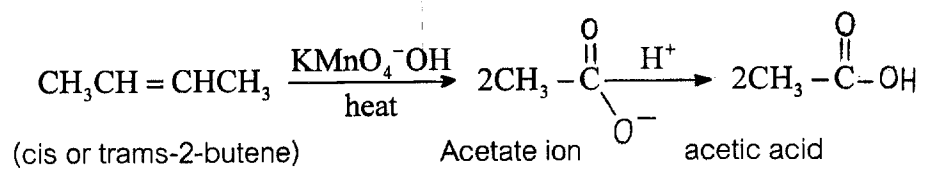


### 8.3 การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ (Synthesis of carboxylic acids and their derivatives)

#### 8.3.1 กรดคาร์บอกซิลิก สังเคราะห์ได้ดังนี้

##### (1.1) จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน (Oxidation of alkenes)

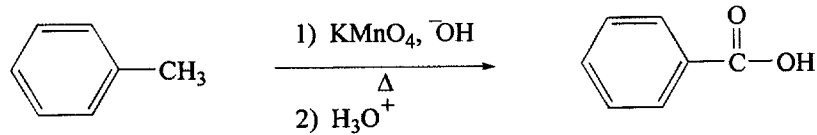
กรดคาร์บอกซิลิกสามารถสังเคราะห์ได้จากการออกซิไดส์สารพวกแอลคีนด้วยสารละลายของ  $\text{KMnO}_4$  (Potassium permanganate) ที่ร้อนในสภาพที่เป็นด่าง ดังสมการ



การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกด้วยวิธีนี้จะเห็นว่า โมเลกุลของแอลคีนจะถูกออกซิไดส์โดยโมเลกุลของแอลคีนจะแตกออกตรงพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนทั้งสองอะตอม ดังนั้นถ้าเราทราบโครงสร้างของกรดคาร์บอกซิลิกที่เตรียมได้ก็จะทำให้ทราบด้วยว่าแอลคีนที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีโครงสร้างอย่างไร (รายละเอียดอยู่ในหัวข้อปฏิกิริยาของแอลคีน)

## (2) โดยการออกซิเดชันของแอลคิลเบนซีน (Oxidation of alkylbenzene)

หมู่แอลคิลปฐมภูมิ (primary and secondary alkyl group) ที่เกาะอยู่กับเบนซีน (side chain) สามารถถูกออกซิไดส์จนถึงที่สุดได้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกด้วยสารละลายของ  $\text{KMnO}_4$  ที่ร้อนในสภาพที่เป็นด่าง ดังสมการ

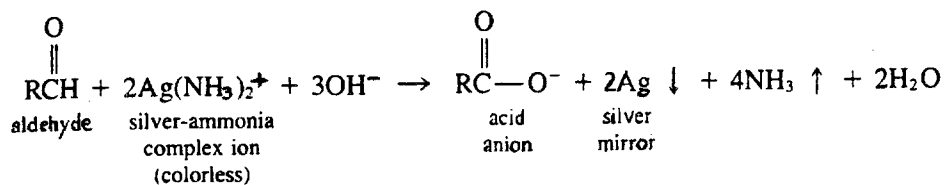


หมู่แอลคิลตติยภูมิไม่เกิดออกซิเดชัน

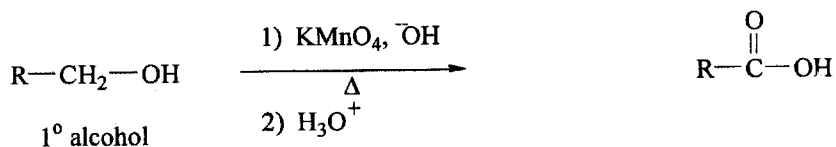
## (3) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลดีไฮด์ และ แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ

(Oxidation of aldehydes and primary alcohols)

แอลดีไฮด์สามารถถูกออกซิไดส์ได้ผลเป็นกรดคาร์บอกซิลิกด้วยตัวออกซิไดส์ที่อ่อน เช่น  $\text{Ag}_2\text{O}$  หรือ "ทอลเลนส์" (Tollens' reagent) ซึ่งเป็นไอออนเชิงซ้อน  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}^-$  ในเบส ซึ่งเป็นวิธีทดสอบพวกแอลดีไฮด์ โดยจะออกซิไดส์ให้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและเกิดโลหะเงินเป็นมันวาวคล้ายกระจกบางข้างหลอดที่ทำกรทดลอง (เรียกเกิด silver mirror) ดังสมการ

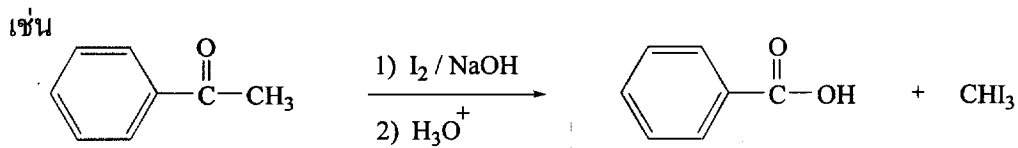
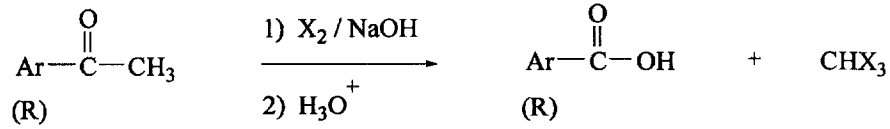


แอลกอฮอล์ปฐมภูมิถูกออกซิไดส์ให้ผลเป็นกรดคาร์บอกซิลิกด้วยตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่น  $\text{KMnO}_4$  ในสารละลายที่เป็นด่าง ดังสมการ



#### (4) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทิลคีโตน (Oxidation of methyl ketones)

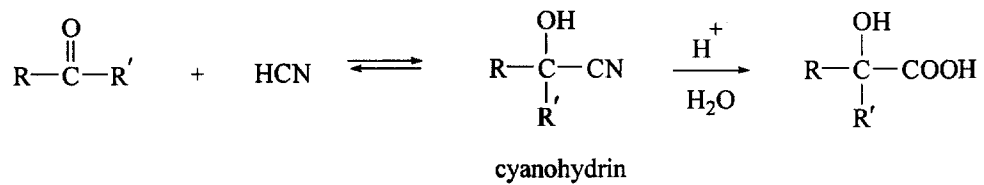
เมทิลคีโตนทำปฏิกิริยากับแฮโลเจน เมื่อมีเบสอยู่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก และแฮโลฟอร์ม ( $\text{HCX}_3$ ) (รายละเอียดของปฏิกิริยานี้ได้กล่าวถึงแล้วในบทที่ 7 หัวข้อที่ 8.4 ปฏิกิริยาการเกิดแฮโลฟอร์ม)



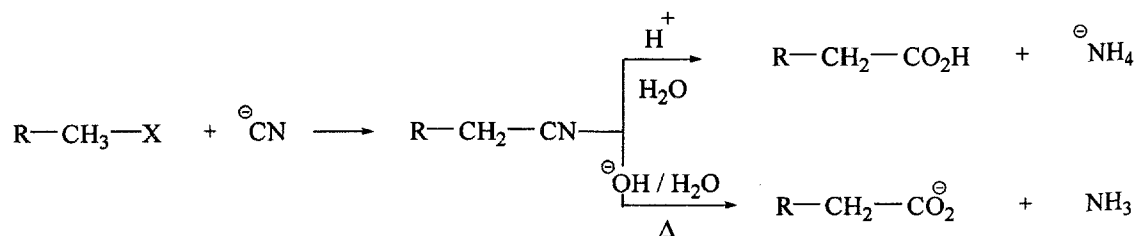
#### (5) ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของสารประกอบไซยาโนไฮไดริน และไนทริล

(Hydrolysis of cyanohydrins and other nitriles)

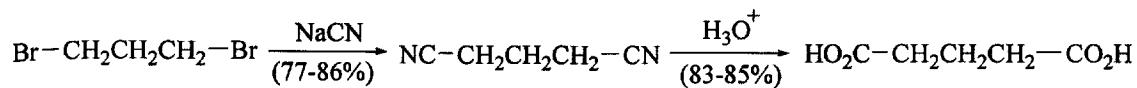
สารประกอบไซยาโนไฮไดรินสามารถสังเคราะห์ได้จากแอลดีไฮด์ หรือคีโตนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์ ( $\text{HCN}$ ) ได้ผลเป็นไซยาโนไฮไดรินหลังจากนั้นทำการไฮโดรไลส์ หมู่ไซยาไนด์ ( $-\text{CN}$ ) จะเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิล ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) (รายละเอียดได้กล่าวถึงแล้วในปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์ บทที่ 7)



สารประกอบไนทริล สามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลคิลแฮไลด์ ด้วยไซเดียมไซยาไนด์ ( $\text{NaCN}$ ) หรือโปแตสเซียมไซยาไนด์ ( $\text{KCN}$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น 1 อะตอม จากสารตั้งต้นแอลคิลแฮไลด์



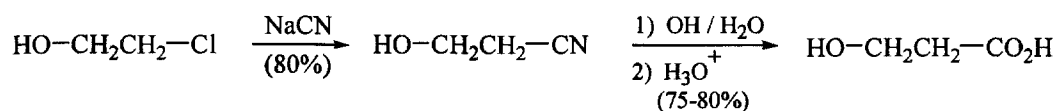
ตัวอย่าง



1,3-dibromopropane

pentanenitrile

glutaric acid



2-chloroethanol

3-hydroxypropanenitrile

3-hydroxypropanoic acid

ปฏิกิริยานี้จะใช้ได้ดีสำหรับ primary alkyl halide เพราะ cyanide ion ( $\text{CN}^-$ ) เป็นเบสที่แรง ดังนั้นถ้าใช้ secondary หรือ tertiary alkyl halide จะเกิดปฏิกิริยาการขจัด (elimination) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคีน (สำหรับ aryl halides จะไม่เกิดปฏิกิริยากับไซเดียมไซยาไนด์ ( $\text{CN}^-$ ) ยกเว้น aryl halide ที่มีหมู่ไนโตร ( $\text{NO}_2$ ) เกาะอยู่ที่ตำแหน่ง *ortho* และ *para* จะเกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาในขั้นสูงจะยังไม่กล่าวถึงในที่นี้)

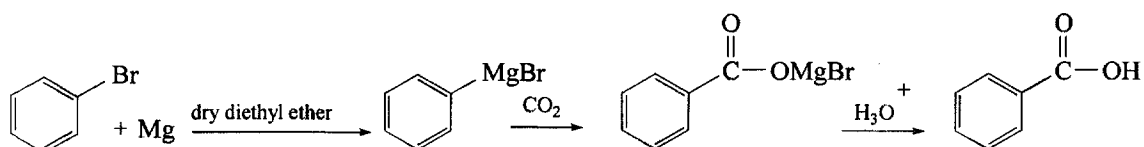
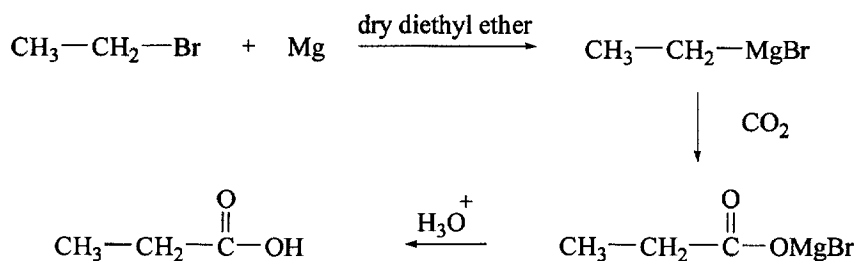
### (6) ปฏิกิริยาการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ลงในกรีนอาร์ริเอเจนต์

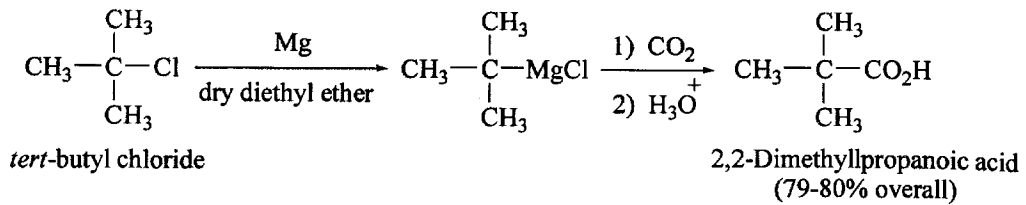
(Carbonation of Grignard reagents)

Grignard reagent สามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแมกเนเซียมคาร์บอกซิเลต (magnesium carboxylate) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาต่อด้วยการทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก



ตัวอย่างเช่น



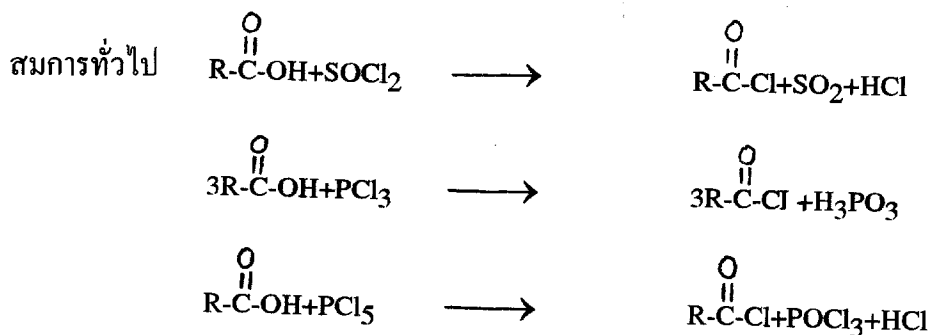


### 8.3.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก

อนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดคาร์บอกซิลิก ดังต่อไปนี้

#### (1) การสังเคราะห์แอซิดคลอไรด์ (Acid chlorides)

แอซิดคลอไรด์เป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากที่สุด (the most reactive of the acid derivatives) ดังนั้นในการสังเคราะห์จึงต้องใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่พิเศษ (special reagent) คือ  $\text{PCl}_5$  (Phosphorus pentachloride),  $\text{PCl}_3$  (Phosphorus trichloride)  $\text{SOCl}_2$  (Thionyl chloride) ตัวทำปฏิกิริยาพิเศษเหล่านี้ จะทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกได้แอซิด คลอไรด์ได้ผลผลิต (yield) ที่ดี

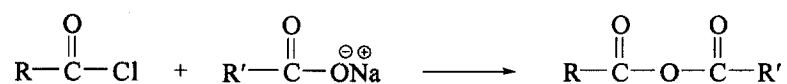


ตัวอย่างเช่น



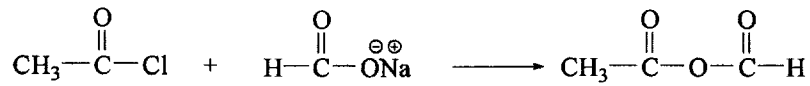
#### (2) การสังเคราะห์แอซิดแอนไฮไดรด์ (Acid Anhydrides)

วิธีการที่นิยมมาก คือสังเคราะห์จากแอซิดคลอไรด์ โดยให้แอซิดคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับเกลือคาร์บอกซิเลตดังนี้



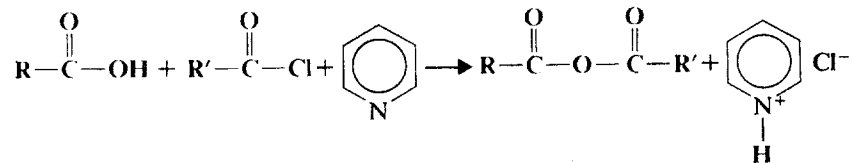


ตัวอย่างเช่น

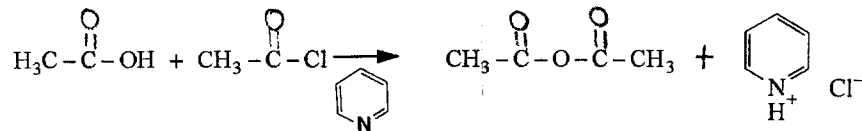


นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอซิดคลอไรด์ที่มี pyridine อยู่

สมการทั่วไป

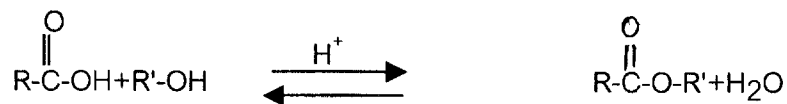


ตัวอย่างเช่น

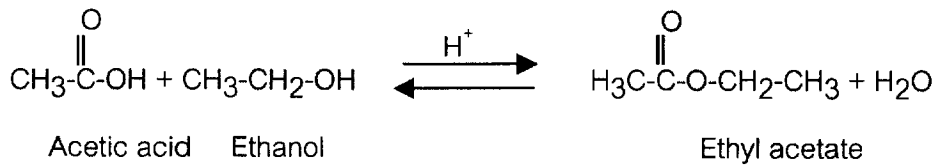


### (3) การสังเคราะห์เอสเทอร์

กรดคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เอสเทอร์ เรียก "เอสเทอร์ฟิเคชัน" (esterification) มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (acid catalyst) สมการทั่วไป

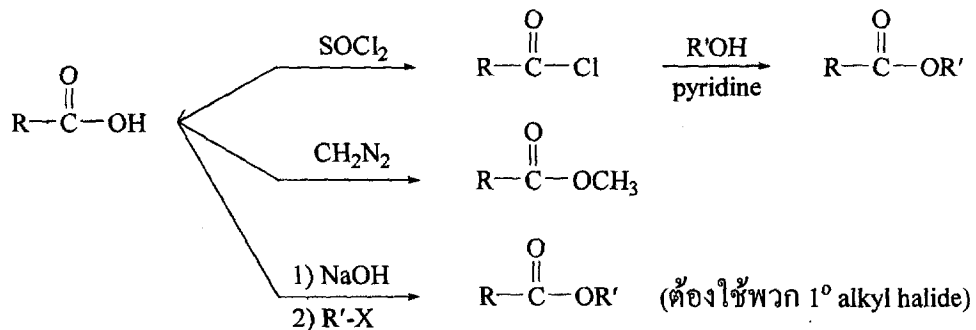


ตัวอย่าง



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันนี้ถ้าไม่มีกรดแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ปฏิกิริยาจะเกิดช้ามาก ต้องมีกรดเป็นตัวเร่ง เช่น  $\text{H}_2\text{SO}_4$  หรือ  $\text{HCl}$  เติมลงไปเล็กน้อยในปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก กับแอลกอฮอล์และให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้จะเกิดสมดุลในระยะเวลา 2-3 ชั่วโมง เนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดสมดุล ดังนั้นถ้าต้องการให้ได้ผลผลิต คือ เอสเทอร์มีผลผลิต (yield) สูงขึ้น ก็สามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณของกรดคาร์บอกซิลิกหรือแอลกอฮอล์ให้มากขึ้น การจะเพิ่มกรดหรือแอลกอฮอล์ก็ขึ้นอยู่กับว่ากรดหรือแอลกอฮอล์ตัวไหนหาง่ายและราคาถูกกว่ากัน นอกจากนี้การทำให้ผลผลิต (yield) สูงขึ้นก็สามารถทำได้อีกวิธีหนึ่งโดยการเอาน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันออก

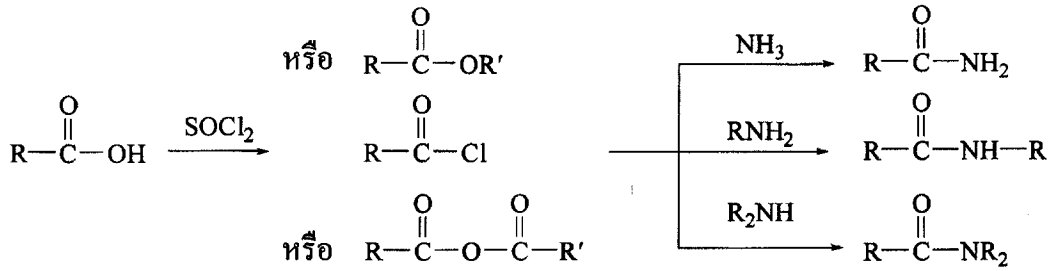
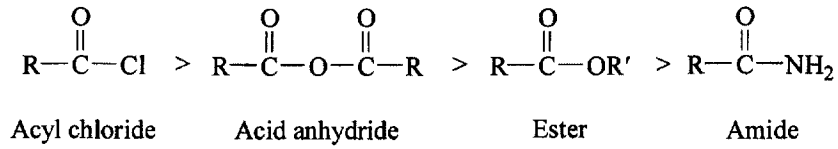
นอกจากนี้การสังเคราะห์เอสเทอร์ยังอาจจะสังเคราะห์ได้โดยเปลี่ยนกรดคาร์บอกซิลิก เป็นแอซิดคลอไรด์ และทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ส่วน methyl ester สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดคาร์บอกซิลิกทำปฏิกิริยากับไดเอโซมีเทน ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) หรือทำกับเมทิลเฮไลด์ โดยอยู่ในสภาวะเบสดังนี้



#### (4) การเตรียมเอไมด์

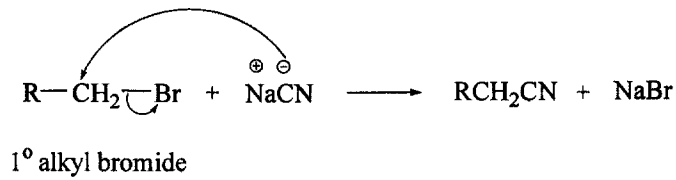
เอไมด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยอาจจะเริ่มจากแอซิดคลอไรด์ แอซิดแอนไฮไดรด์ เอสเทอร์ และเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก โดยทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งอาจจะเป็นแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) หรือเอมีน ( $\text{RNH}_2$  หรือ  $\text{R}_2\text{NH}$ ) ความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิกดังกล่าวเป็นดังนี้

แอซิดคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นที่ว่องไวที่สุด และเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกเกิดได้ช้าที่สุด



#### (5) การสังเคราะห์ไนไตรด

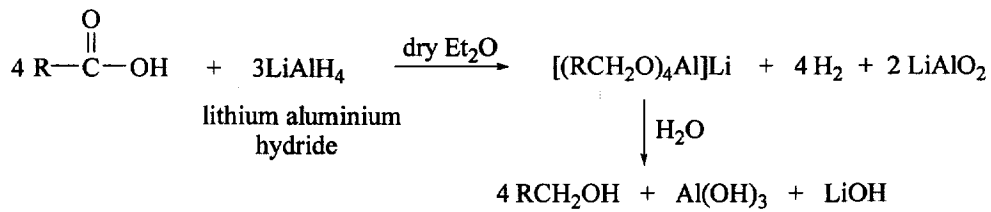
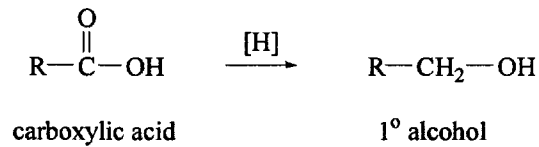
วิธีการที่ง่ายที่สุดนิยมใช้กันมาก คือ การสังเคราะห์จาก 1° alkyl halide ทำปฏิกิริยากับ cyanide ion โดยกลไกปฏิกิริยาเป็นแบบ SN<sub>2</sub> ดังนี้



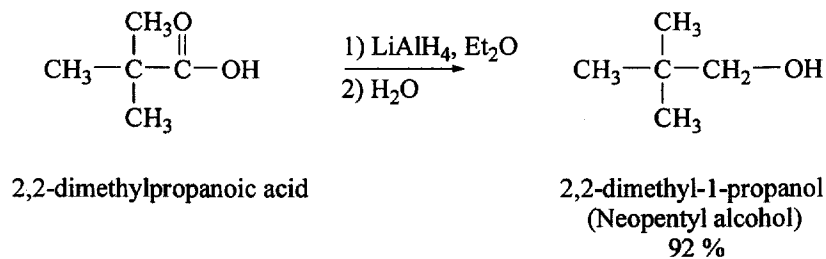


## (2) ปฏิกริยารีดักชัน (Reduction reaction)

กรดคาร์บอกซิลิกถูกรีดิวซ์ (reduced) ได้ยากที่สุด การที่จะรีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิกนั้น จะต้องใช้ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่แรงมาก เช่น  $\text{LiAlH}_4$  (LAH) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ดังนี้

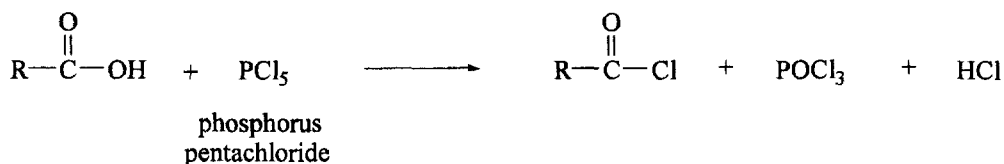
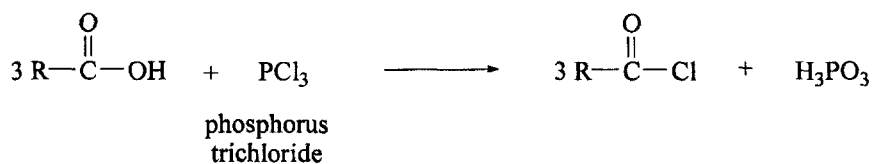


ตัวอย่างเช่น



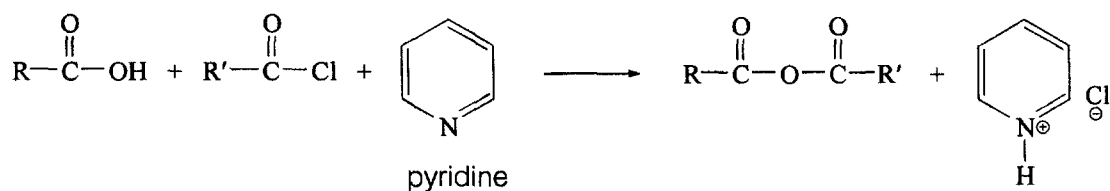
## (3) ปฏิกริยาการสังเคราะห์เอซิลคลอไรด์

Acyl chloride ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ ) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับรีเอเจนต์ต่อไปนี้ ฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ ( $\text{PCl}_5$ ) ฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ ( $\text{PCl}_3$ ) หรือ ไทโอนิลคลอไรด์ ( $\text{SOCl}_2$ ) (ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อการสังเคราะห์



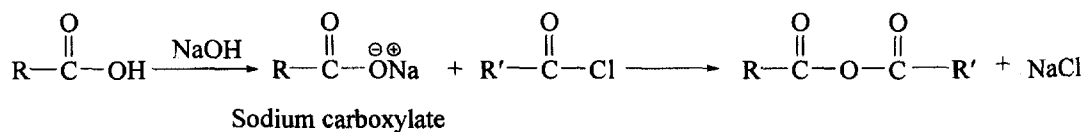
#### (4) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์คาร์บอกซิลิกแอนไฮไดรด์

กรดคาร์บอกซิลิกสามารถทำปฏิกิริยากับเอซิลคลอไรด์ โดยมีไพริดีน (pyridine) อยู่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) (ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อการสังเคราะห์)



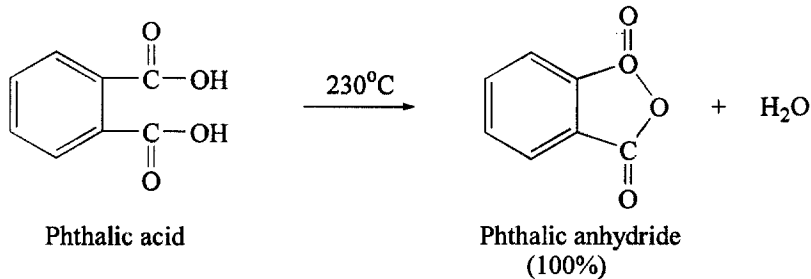
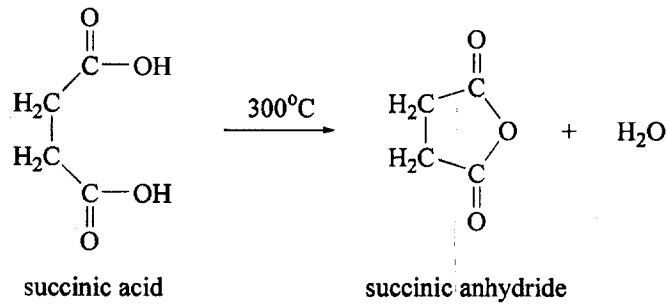
วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมในการเตรียมแอนไฮไดรด์ในห้องปฏิบัติการ เพราะเป็นวิธีที่สามารถเตรียมได้ทั้งแอนไฮไดรด์ที่มีหมู่แอลคิลเหมือนกัน (simple anhydride,  $\text{R}=\text{R}'$ ) และแอนไฮไดรด์ที่มีหมู่แอลคิลต่างกัน (mixed anhydride,  $\text{R} \neq \text{R}'$ )

ในทำนองเดียวกันเกลือ โซเดียมของกรดคาร์บอกซิลิกสามารถทำปฏิกิริยากับเอซิลคลอไรด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น anhydride เช่นเดียวกัน



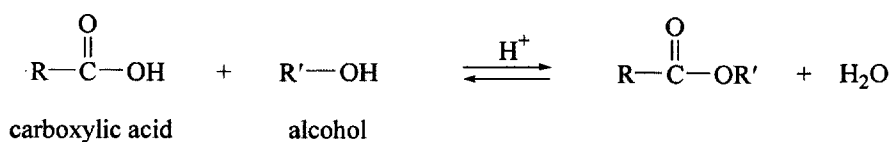
ในปฏิกิริยานี้ carboxylate ion ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่เข้า attack ที่คาร์บอนของหมู่เอซิด ( $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) ของ เอซิดคลอไรด์

แอนไฮไดรด์ที่เป็นวง (Cyclic anhydrides) สามารถเตรียมได้ง่ายโดยการให้ความร้อนกับพวกกรดไดคาร์บอกซิก (Dicarboxylic acid) แต่จะเกิดได้เฉพาะแอนไฮไดรด์ที่มีขนาดวง 5 หรือ 6 เหลี่ยม ( five or six membered ring)

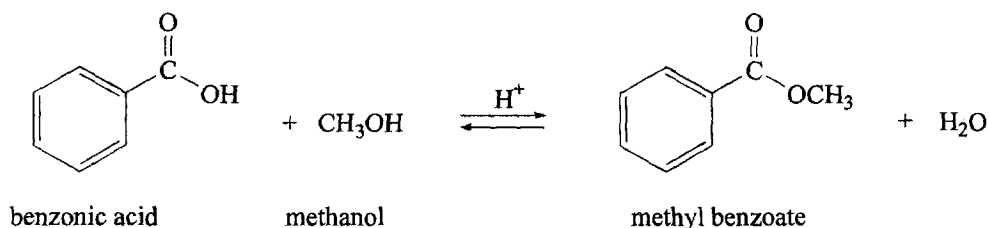
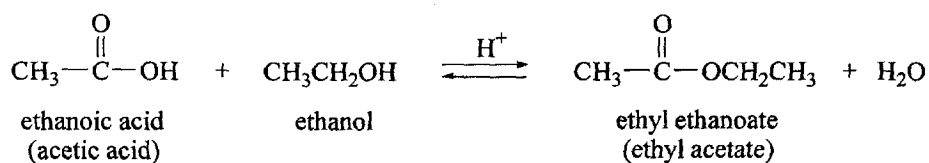


#### (5) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอสเทอร์ Esterification

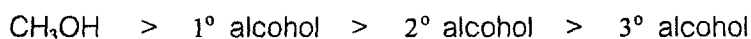
ปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิกกับแอลกอฮอล์ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ เรียกว่า Esterification (ปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์) ซึ่งโดยปกติจะต้องมีกรดเป็นตัวเร่ง เช่น กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) หรือกรดไฮโดรคลอริก ( $\text{HCl}$ ) เป็นต้น ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับ เกิดสมดุลขึ้น (ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อการสังเคราะห์เอสเทอร์)



ตัวอย่างเช่น



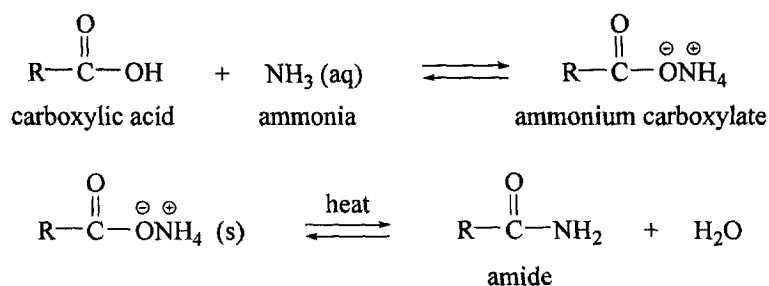
ปฏิกิริยา esterification นี้จะมีผลเกี่ยวกับ steric effect (ผลที่เกิดจากหมู่ใหญ่ ๆ) โดยพบว่าถ้าแอลกอฮอล์เป็นชนิดตติยภูมิ (tertiary) จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้า อัตราเร็วของแอลกอฮอล์จะเป็นดังนี้



ดังนั้นถ้าจะให้เกิดเอสเทอร์เร็วขึ้น จะต้องเปลี่ยนจากกรดคาร์บอกซิลิกเป็นเอซิล คลอไรด์ (acyl chloride) หรือแอซิด แอนไฮไดรด์ (acid anhydride)

#### (6) ปฏิกิริยาการเกิดเอไมด์

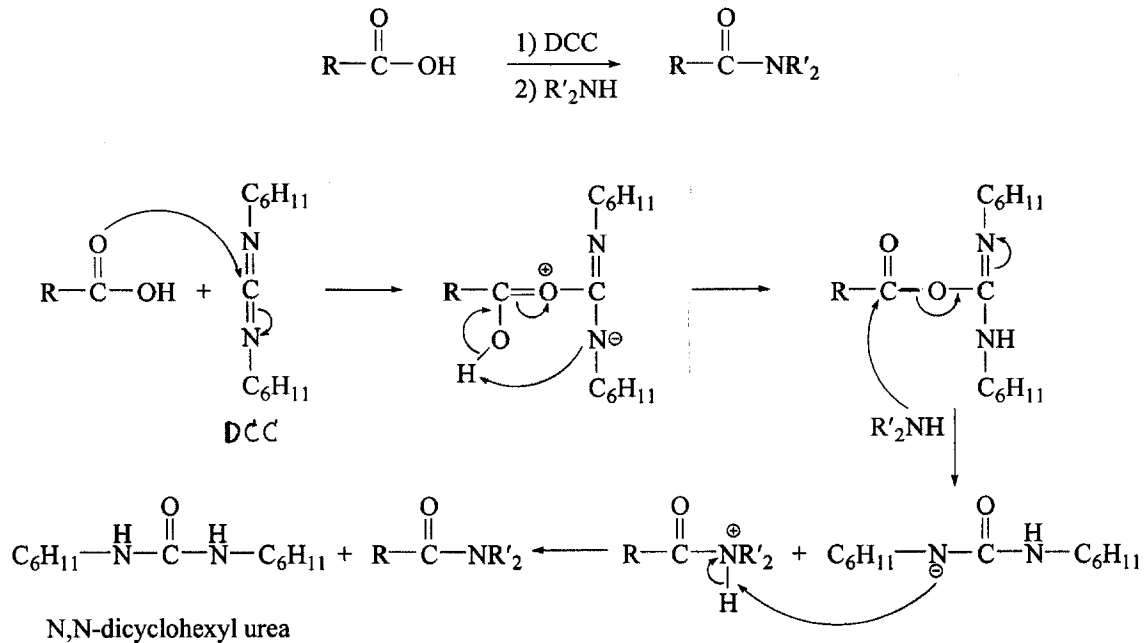
เอไมด์สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดคาร์บอกซิลิก ที่อยู่ในรูปของเกลือแอมโมเนียมคาร์บอกซิเลต นำมาให้ความร้อนก็จะเกิดการขจัดเอาน้ำออกจากเกลือ ได้ผลเป็นเอไมด์



วิธีนี้เป็นวิธีที่ไม่ค่อยดี การเตรียมเอไมด์จากอนุพันธ์ของกรดฯ คือ เอซิลคลอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียหรือเอมีนเป็นวิธีที่ดีกว่ามาก (รายละเอียดอยู่ในหัวข้อการสังเคราะห์เอไมด์)



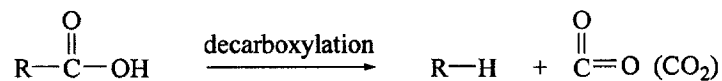
เอไมด์เป็นสารที่สำคัญมากในทางชีวเคมี อย่างเช่น โปรตีนก็เป็นสารประกอบที่เกิดจากกรดอะมิโนมาเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเอไมด์ (Amide linkage) นั่นเอง ดังนั้นจึงมีงานวิจัยมากมายในการที่จะหาวิธีที่ใหม่และใช้สภาวะที่อ่อนในการสังเคราะห์เอไมด์ วิธีหนึ่งที่ใช้เช่น ใช้สาร DCC (dicyclohexylcarbodiimide  $C_6H_{11}-N=C=N-C_6H_{11}$ ) เป็นตัวช่วย โดย DCC จะเป็นตัวที่ทำปฏิกิริยากับกรดก่อนเพื่อให้กรดอ่อนไหวต่อการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น (เป็นปฏิกิริยาในขั้นสูงกล่าวถึงเพื่อให้ทราบไว้เท่านั้น)

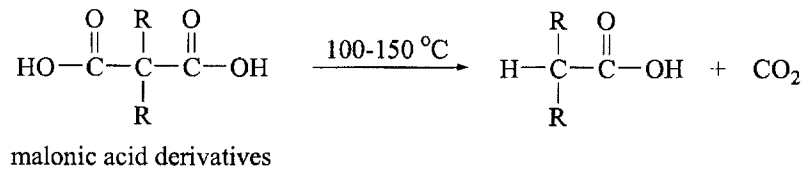


เอไมด์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะมีผลผลิตสูงมาก และปฏิกิริยานี้สามารถใช้ในการสังเคราะห์โปรตีนด้วย

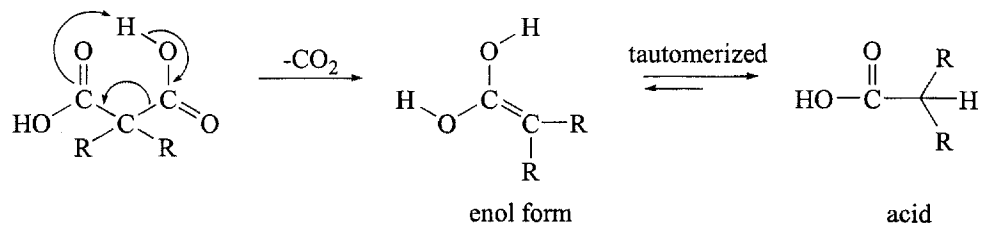
### (7) ปฏิกิริยาการขจัดคาร์บอนไดออกไซด์จากกรดคาร์บอกซิลิก (Decarboxylation of Carboxylic acid)

ปฏิกิริยาที่กรดคาร์บอกซิลิกถูกขจัดเอา  $CO_2$  ออกไปนั้นเรียกว่า decarboxylation





กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้



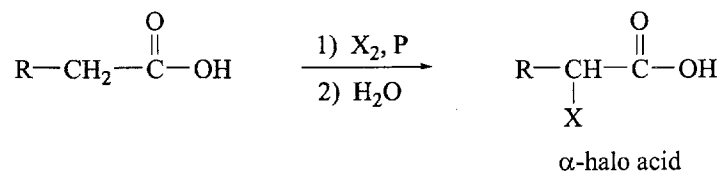
ปฏิกิริยาการขจัดเอา  $\text{CO}_2$  ออกจาก  $\beta$ -keto acid หรืออนุพันธ์ของกรดมาโลนิกนี้ จะมีประโยชน์มากในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ทั้งหลาย

#### (8) ปฏิกิริยาการเกิดกรดแอลฟาแฮโล

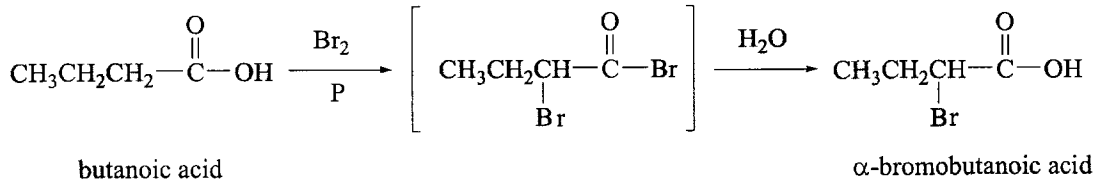
##### ( $\alpha$ -Halo Acids Formation : The Hell-Volhard – Zelinski Reaction)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาในขั้นสูง ที่มีประโยชน์มากใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ได้มาก จึงขอกล่าวถึง เพื่อให้ทราบไว้เท่านั้น

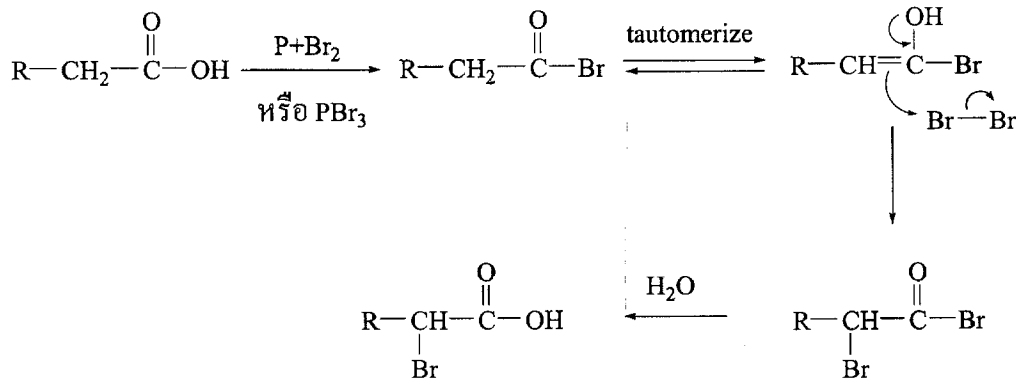
ปฏิกิริยาระหว่าง aliphatic carboxylic acid กับโบรมีนหรือคลอรีน โดยมีฟอสฟอรัสหรือฟอสฟอรัสแฮไลด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแอลฟาแฮโล ( $\alpha$ -Halo-acids) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Hell-Volhard-Zelinski Reaction



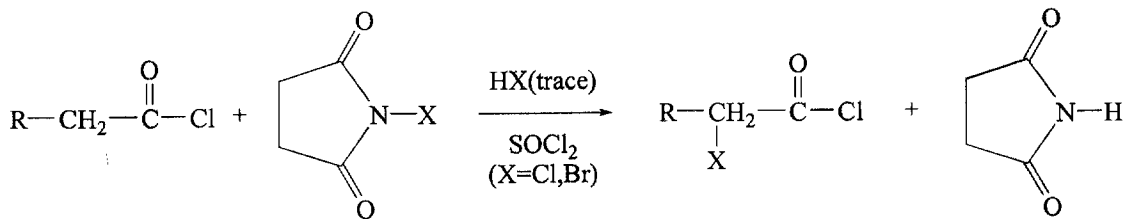
ตัวอย่างเช่น



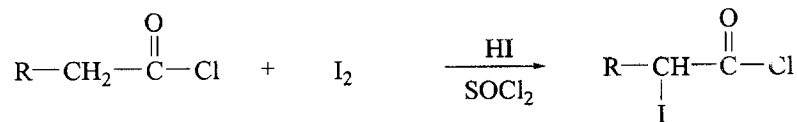
ถ้าใช้โบรมีนหรือคลอรีนมากเกินไป จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\alpha,\alpha$ -dihalo acid หรือ  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trihalo acid สำหรับกลไกปฏิกิริยาของ Hell Volhard Reaction เป็นดังนี้



ได้มีการพัฒนาปฏิกิริยานี้โดย David N Harpp (Mcgill University) โดยการผลิต acyl chloride จากกรดคาร์บอกซิลิกกับไทโอนิลคลอไรด์ ( $\text{SOCl}_2$ ) และนำไปทำปฏิกิริยากับ N-halosuccinimide และ HX เพียงเล็กน้อย จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\alpha$ -chloro และ  $\alpha$ -bromo acyl chloride

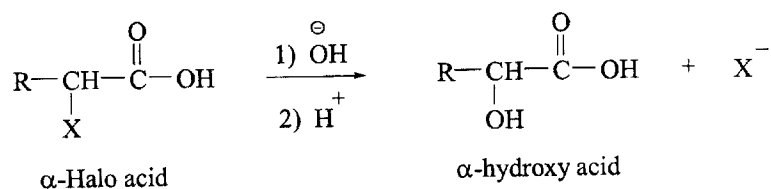


$\alpha$ -Iodo acyl chloride สามารถเตรียมได้จากการใช้ ไอโอดีน ทำปฏิกิริยากับ acyl chloride โดยมี  $\text{H}^+$  เพียงเล็กน้อย และมีไทโอนิลคลอไรด์อยู่ด้วย

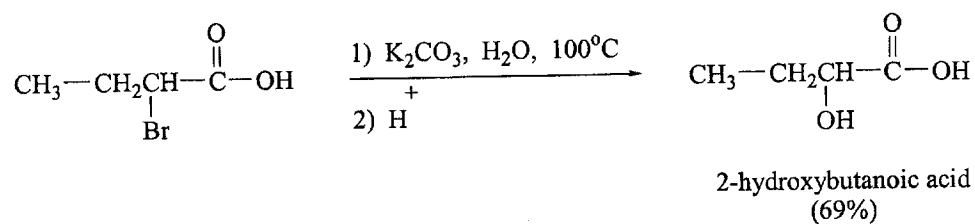


$\alpha$ -Halo acids มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ เพราะสามารถทำปฏิกิริยากับ นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophiles) ต่าง ๆ ได้เช่น

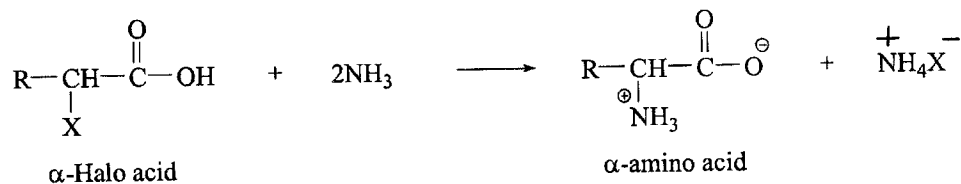
1) การเปลี่ยนเป็น  $\alpha$ -hydroxy acid



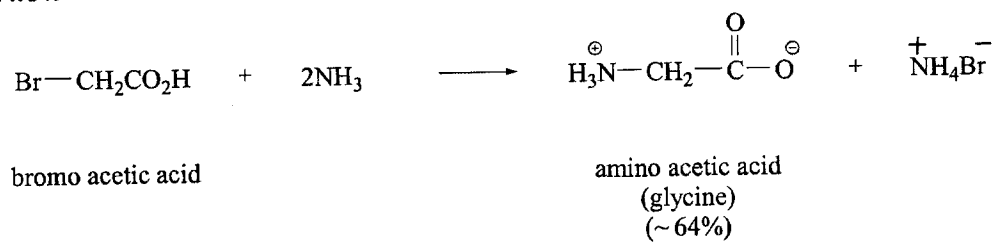
ตัวอย่าง



2) การเปลี่ยนเป็น  $\alpha$ -amino acids



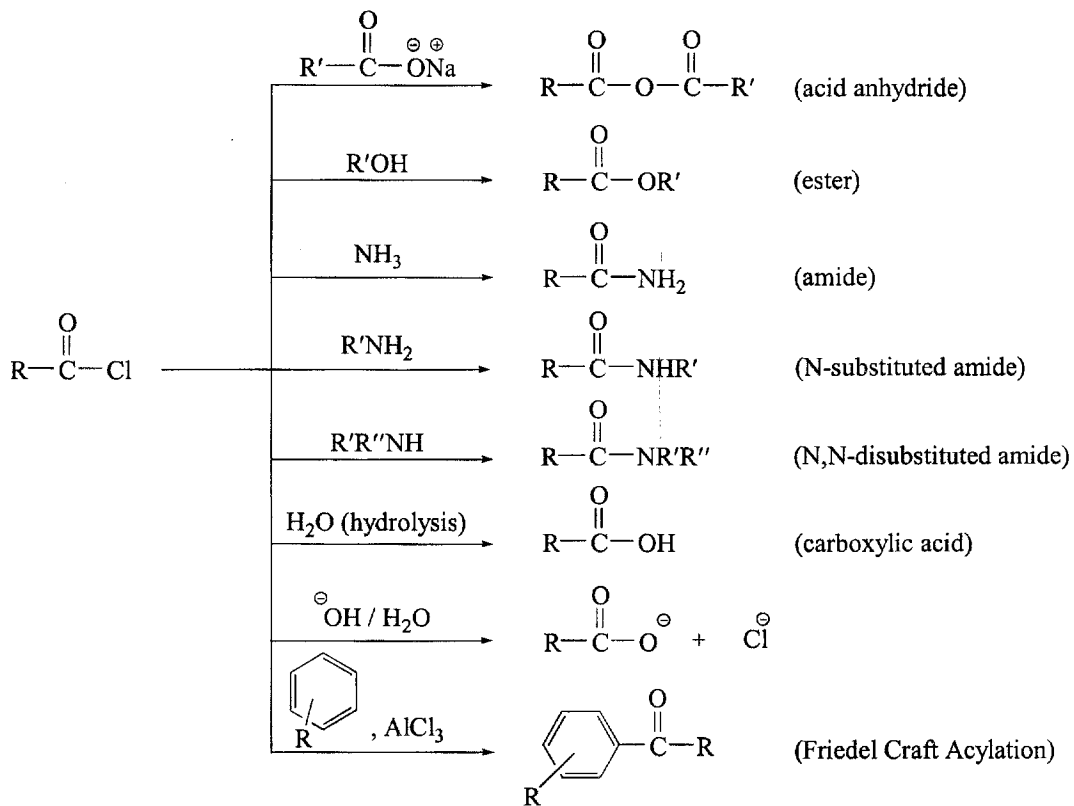
ตัวอย่างเช่น



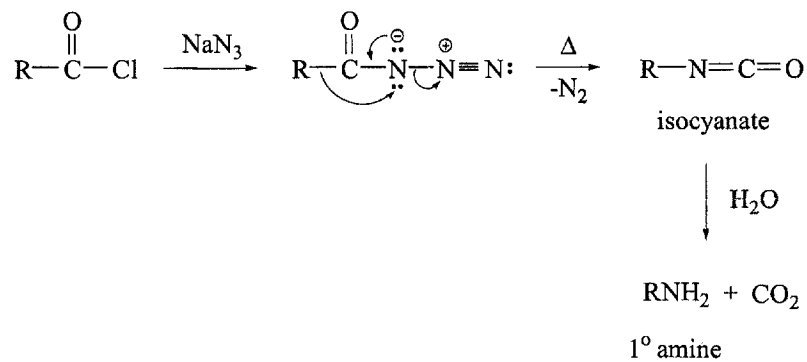
## 8.4.2 ปฏิกิริยาของอนุพันธ์กรดคาร์บอกซิลิก

### (1) ปฏิกิริยาของเอซิลคลอไรด์ (Reaction of Acyl Chlorides)

เอซิลคลอไรด์เป็นอนุพันธ์ของกรดที่ว่องไวที่สุดสามารถทำปฏิกิริยาได้กับนิวคลีโอไฟล์หลายชนิด สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอนุพันธ์ของกรดต่าง ๆ ได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้



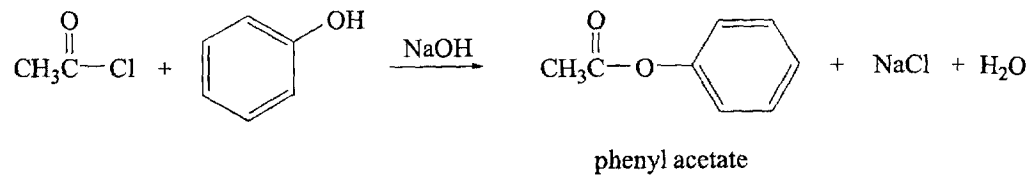
เอซิลคลอไรด์ สามารถใช้เตรียมเอมีนปฐมภูมิ (1° amine) ได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับ sodium azide



เอซิดคลอไรด์ สามารถทำปฏิกิริยากับ phenol ได้ผลิตภัณฑ์เป็น phenyl ester

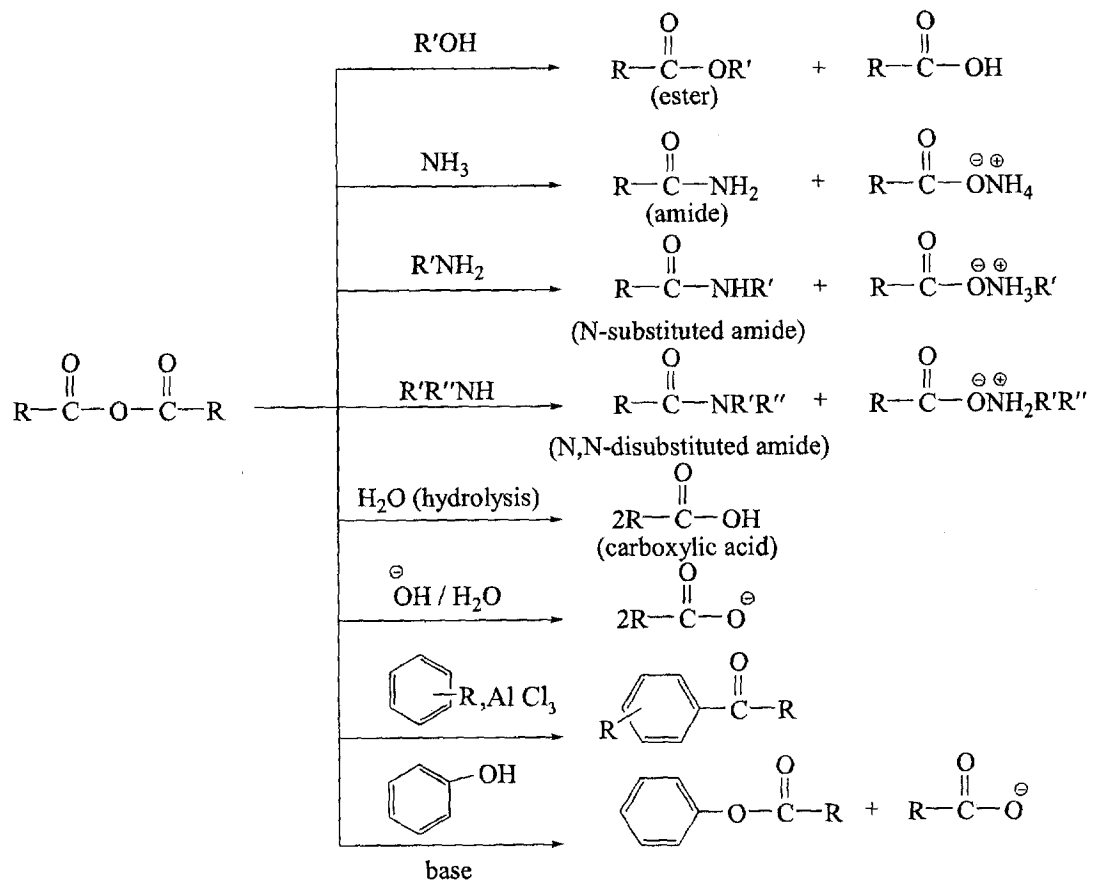


ตัวอย่างเช่น



## (2) ปฏิกิริยาของเอซิดแอนไฮไดรด์ (Reaction of Acid Anhydride)

เอซิดแอนไฮไดรด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาใกล้เคียงกับเอซิดคลอไรด์ จึงสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอนุพันธ์ของกรดได้เช่นเดียวกัน และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้



### (3) ปฏิกิริยาของเอสเทอร์ (Reaction of Ester)

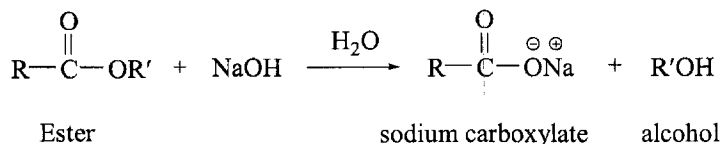
เอสเทอร์สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ด้วยสารละลายกรดหรือเบสได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิกหรือเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก ทำปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์ได้แอลกอฮอล์ และทำปฏิกิริยารีดักชันได้แอลกอฮอล์ ซึ่งจะได้กล่าวถึง ตามลำดับต่อไปนี้

#### (3.1) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์

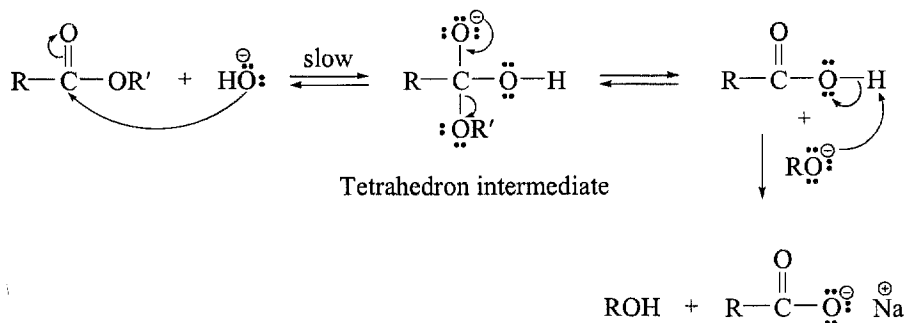
##### (3.1.1) ปฏิกิริยาซาพอนิฟิเคชัน (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอสเทอร์ด้วยเบส)

เอสเทอร์นั้นไม่เพียงแต่จะถูกไฮโดรไลต์ด้วยกรด แต่เอสเทอร์สามารถถูกไฮโดรไลต์ด้วยเบสได้

ปฏิกิริยาการไฮโดรไลต์เอสเทอร์ด้วยเบสนั้น บางครั้งจะเรียกว่า ปฏิกิริยาซาพอนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งมาจากภาษาลาติน sapo หมายถึง สบู่ (soap) ตัวอย่างเช่น เมื่อทำการ reflux เอสเทอร์ ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ และเกลือโซเดียมของกรด

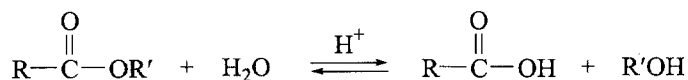


กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้

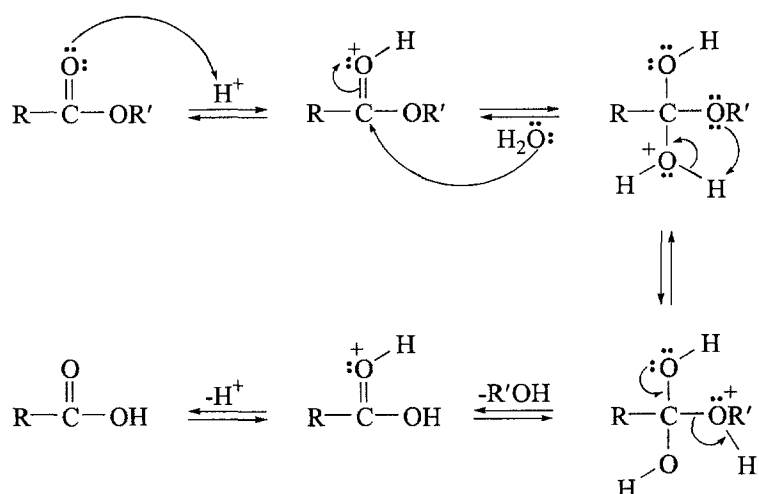


ปฏิกิริยาซาพอนิฟิเคชันนี้ เป็นปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมสบู่ จากสารตั้งต้นที่เป็นไขมัน หรือน้ำมัน ซึ่งโครงสร้างเป็น triacyl glycerol ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในเรื่องสบู่

(3.1.2) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ด้วยกรด เอสเทอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดได้ และปฏิกิริยาจะเป็นแบบย้อนกลับ



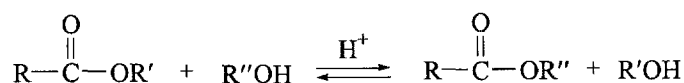
กลไกของปฏิกิริยาจะย้อนกลับกับปฏิกิริยาของการเกิดเอสเทอร์ (esterification) ดังนี้



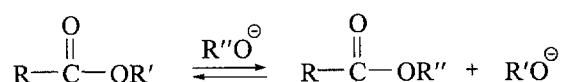
### (3.2) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยา Transesterification เป็นปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์ ชนิดหนึ่งจากเอสเทอร์อีกชนิดหนึ่งโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง

เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง



เมื่อมีเบสเป็นตัวเร่ง

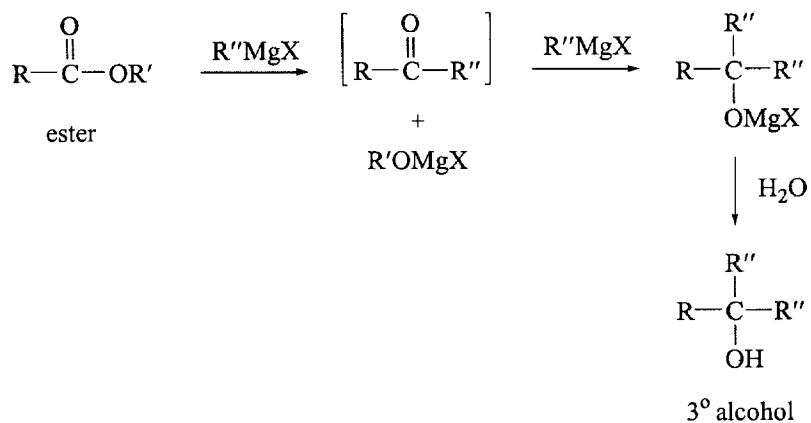


กรดที่นิยมใช้คือ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  หรือ  $\text{HCl}$  โดยปราศจากน้ำ เบสที่นิยมใช้คือ alkoxide ion

### (3.3) ปฏิกิริยาของเอสเทอร์กับกรีนาร์รีเอเจนต์ (Reaction of esters with Grignard reagents)

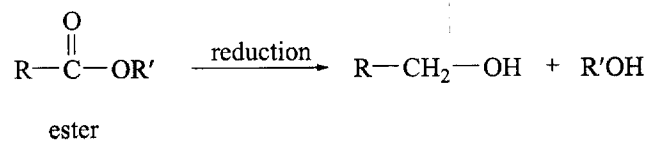
ปฏิกิริยาระหว่างเอสเทอร์กับกรีนาร์รีเอเจนต์ เป็นวิธีที่ดีมากในการเตรียม แอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ ( $3^\circ$  alcohol) โดยเอสเทอร์จะทำปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์ได้ผลเป็น ketone ก่อน และ ketone จึงทำปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์ต่อได้ผลเป็นแอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ (ได้กล่าวไปแล้ว ในหัวข้อการสังเคราะห์แอลกอฮอล์)



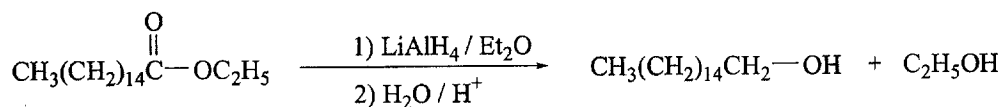


### (3.4) ปฏิกิริยารีดักชันของเอสเทอร์ (Reduction of esters)

เอสเทอร์สามารถถูกรีดิวซ์ได้ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (lithium aluminium hydride,  $\text{LiAlH}_4$ , LAH) ได้แอลกอฮอล์เช่นเดียวกับกรดคาร์บอกซิลิก ดังสมการ

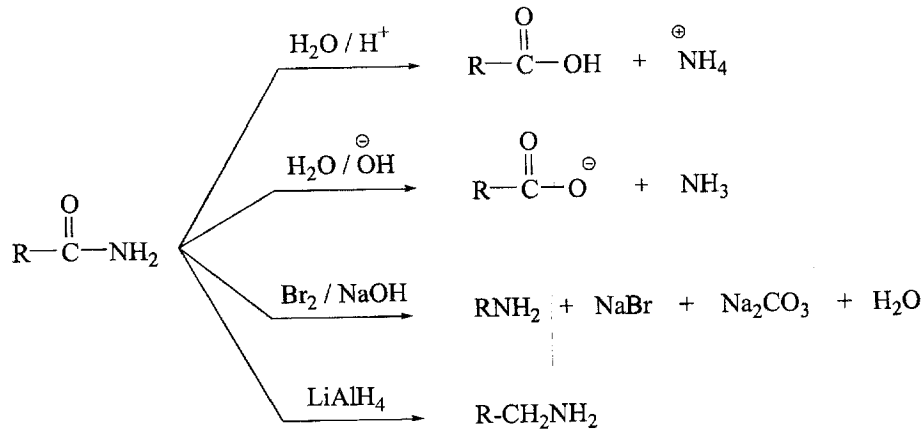


ตัวอย่าง

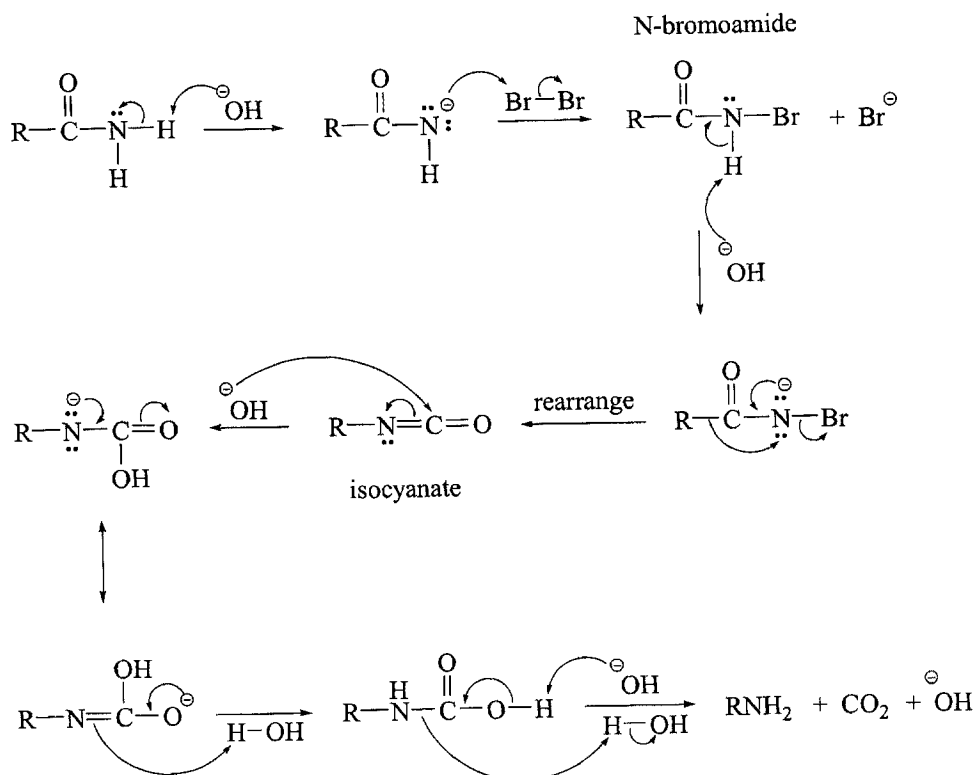


## (4) ปฏิกิริยาของเอไมด์

เอไมด์ สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดหรือ เบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก เอไมด์สามารถทำปฏิกิริยากับโบรมีนในโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ผลเป็นเอมีนปฐมภูมิ (1° amine) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Hofmann Degradation หรือ Hofmann Rearrangement (เป็นปฏิกิริยาในชั้นสูง กล่าวถึงเพื่อให้ทราบไว้เท่านั้น) เอไมด์สามารถถูกรีดิวซ์ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ ได้ ผลิตภัณฑ์เป็น amine

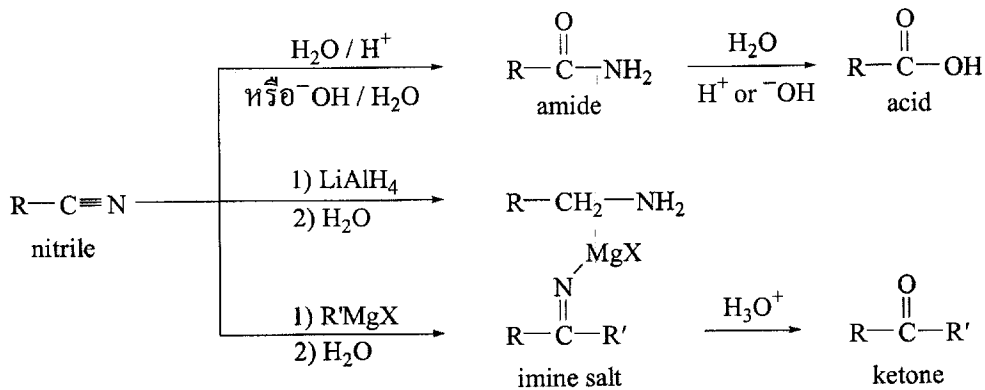


กลไกของปฏิกิริยา Hofmann Rearrangement เป็นดังนี้



## (5) ปฏิกิริยาของไนทริล

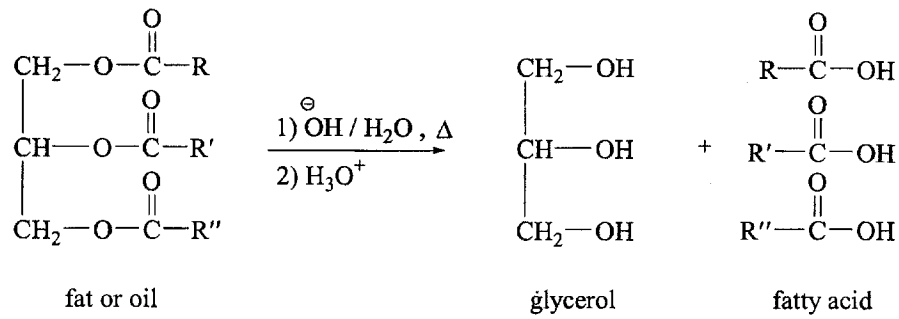
ไนทริลสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายกรดหรือเบสได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอไมด์ และอาจจะถูกไฮโดรไลสต่อไปได้ผลผลิตเป็นกรดคาร์บอกซิลิก ถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเร็วกว่าไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion) สามารถทำได้โดยเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ลงในสารละลายเบส ซึ่งจะได้เป็น ไฮโดรเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (Hydroperoxide anion  $^-\text{OOH}$ ) นอกจากนี้ไนทริลสามารถถูกรีดิวส์ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (lithium aluminium hydride,  $\text{LiAlH}_4$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอมีน (amine) และเมื่อไนทริลทำปฏิกิริยากับกรีนาร์รีเอเจนต์ จะได้ผลเป็นอิมีน (imine) และตามด้วยการไฮโดรไลซ์ได้เป็นคีโตน



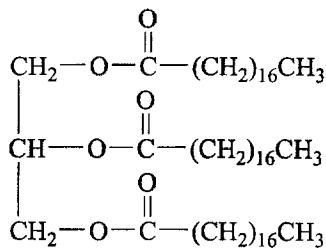
## 8.5 ไขมัน น้ำมัน ผงซักฟอก และสบู่ (Fats, Oils, Detergents and Soaps)

### 8.5.1 ไขมัน และน้ำมัน (Fats and Oils)

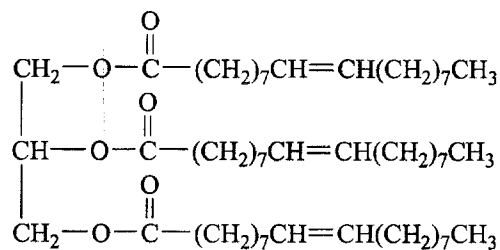
ไขมันสัตว์และน้ำมันพืชตามธรรมชาติ (Fats and oils) เป็นไตรเอสเทอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเป็นกรดไขมัน เช่น กรดเพลมิติก (palmitic acid)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , กรดโอเลอิก (oleic acid)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  กรดสเตียริก (stearic acid)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  กับกลีเซอรอลซึ่งเป็นพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ที่มีหมู่  $\text{OH}$  หมู่ ดังนั้นจึงรวมกับกรดได้ 3 โมเลกุล เกิดเป็นไตรเอสเทอร์ เรียกสารประกอบไตรเอสเทอร์นี้ว่า ไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) เมื่อนำไขมันหรือน้ำมันพืชมาต้มในสารละลายที่เป็นด่างเสร็จแล้วทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรด (acidify) จะได้กลีเซอรอล (glycerol) และสารผสมของกรดคาร์บอกซิลิกที่เรียกว่ากรดไขมัน (fatty acids) ปฏิกิริยานี้เรียก ซาฟอนิฟิเคชัน (saponification) ซึ่งได้กล่าวถึงแล้วในหัวข้อที่ (8.4.2) เรื่อง ปฏิกิริยาของเอสเทอร์ ดังสมการ



R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> เป็นหมู่กรด ไขมันสัตว์ และน้ำมันพืช อาจมีหมู่ R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ไม่เหมือนกันทุกหมู่ หรืออาจเหมือนกันหมดทุกหมู่ก็ได้ ถ้าหมู่ R มีแต่พันธะเดี่ยว ไม่มีพันธะคู่ คือ เป็นหมู่แอลคิลที่อิ่มตัว เรียกว่า กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) แต่ถ้าหมู่ R มีพันธะคู่ หรือพันธะสาม อยู่ด้วยเป็นหมู่แอลคิลที่ไม่อิ่มตัว เรียกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ตัวอย่างกรดไขมันอยู่ในตารางที่ 8.5 และ 8.6



Tristearin, m.p. 72°C



Triolein, m.p. -4°C

### ตารางที่ 8.5 ตัวอย่างกรดไขมัน และจุดเดือด, จุดหลอมเหลวของกรดไขมัน

#### 1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

กรดไขมัน		จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลว (°C)
ชื่อ	โครงสร้าง		
Butyric acid (butanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	164	-6
Caproic acid (hexanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	205	-3
Caprylic acid(octanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	239	16

## 1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) (ต่อ)

กรดไขมัน		จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลว (°C)
ชื่อ	โครงสร้าง		
Capric acid (decanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	269	31
Lauric acid (dodecanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	179 <sup>18</sup>	44
Myristic acid (tetradecanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	200 <sup>20</sup>	54
Palmitic acid (hexadecanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	219 <sup>17</sup>	63
Stearic acid (octadecanoic acid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	383	70

## 2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid)

กรดไขมัน		จุดหลอมเหลว (°C)
ชื่อ	โครงสร้าง	
Palmitoleic acid ( <i>cis</i> -9-hexadecenoic acid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	32
Oleic acid ( <i>cis</i> -9-octadecenoic acid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	4
Linoleic acid ( <i>cis,cis</i> -9,12-octadecadienoic acid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	-5
Linolenic acid ( <i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-octadecatrienoic acid)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	-11

ตารางที่ 8.6 องค์ประกอบของกรดไขมัน (fatty acid) ในไขมัน (fat) และน้ำมัน (oil) หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก \*

ชนิดของไขมันและน้ำมัน	กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid)				กรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid)		
	Lauric Acid (C12)	Myristic acid (C14)	Palmitic acid (C16)	Stearic acid (C18)	Oleic acid (C18)	Linoleic acid (C18)	Linolenic acid (C18)
ไขวัว (beef tallow)	0	2-5	24-34	15-30	35-45	1-3	0-1
น้ำมันหมู (lard)	0	1-2	25-30	12-18	48-60	6-12	0-1
น้ำมันข้าวโพด (corn oil)	0	1-2	7-11	3-4	25-35	50-60	0
น้ำมันมะกอก (olive oil)	0	0-1	5-15	1-4	67-84	8-12	0
น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil)	0	1-2	6-10	2-4	20-30	50-58	5-10
น้ำมันตับปลา (cod liver)	-	5-7	8-10	0-1	27-23	27-32	-
น้ำมันมะพร้าว (coconut oil)	40-50	15-20	9-12	2-4	6-9	0-1	-

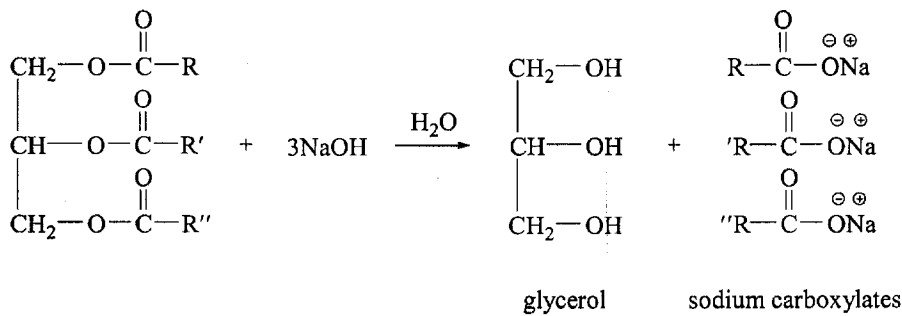
\* ข้อมูลจาก John R. Holum, Organic and Biological Chemistry, Wiley, New York, 1978, p220 และจาก Biology Data Book, Philip L. Altman and Dorothy S. Ditmer, Eds., Federation of American Societies for Experimental Biology, Washington, DC, 1964

จากตารางที่ 8.5 จะเห็นว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นน้ำมันเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง และมีจุดเดือด หรือจุดหลอมเหลวต่ำกว่าไขมัน ซึ่งเป็นกรดไขมันอิ่มตัว เพราะน้ำมันประกอบด้วยกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว และปกติจะพบว่ามีพันธะคู่อยู่แบบ *cis* สำหรับพันธะสามนั้นเกือบจะไม่พบ

ในกรดไขมันเลย ส่วนไขมันซึ่งประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัว สามารถจัดตัวเป็นผลึกได้ จะมีจุดเดือด หรือจุดหลอมเหลวสูงกว่า เพราะโมเลกุลยึดกันด้วยแรง Van der Waals ได้ดีมาก และถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น จุดหลอมเหลวก็จะสูงขึ้น ในขณะที่กรดไขมันไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่ทำให้การจัดตัวจะมีขีดจำกัด แรงดึงดูด Van der Waals จะน้อยลงไป จึงทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำ

### 8.5.2 สบู่ (soaps)

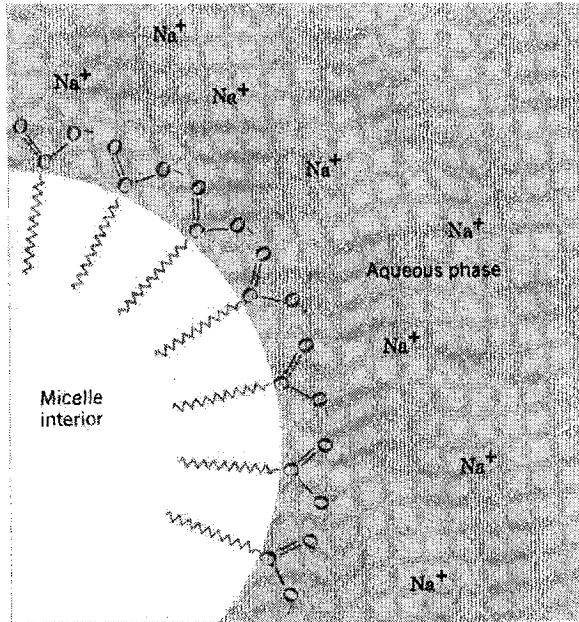
กระบวนการทำสบู่ โดยปฏิกิริยาซาพอนิฟิเคชันไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชซึ่งเป็นไตรกลีเซอไรด์ด้วยเบส NaOH จะได้แอลกอฮอล์กลีเซอรอลกับเกลือโซเดียมของกรดไขมัน เช่น โซเดียมโอโอเอต , โซเดียมแพลมิตेट , โซเดียมสเตียเรต เป็นต้น เกลือที่กล่าวนี้ก็คือสบู่ ดังสมการ



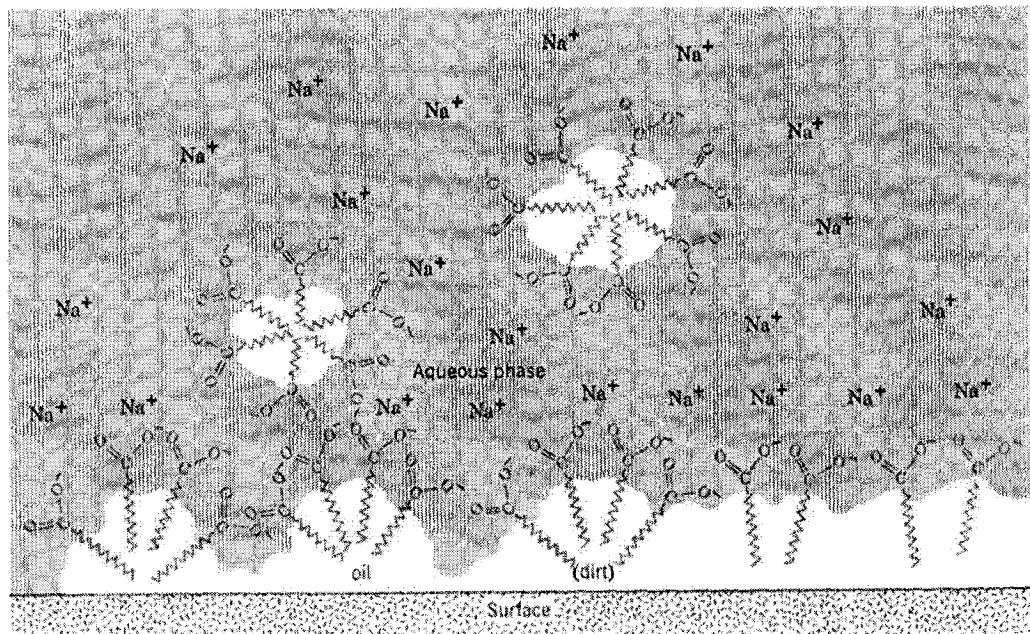
การเตรียมสบู่ในอุตสาหกรรม ก็ใช้ปฏิกิริยาซาพอนิฟิเคชันนี้ โดยการต้มไขมันหรือน้ำมันในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนกระทั่งการไฮโดรไลซิสสมบูรณ์ ให้เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ลงไปเพื่อให้สบู่ตกตะกอน แยกออกจากกลีเซอรอล โดยการกรองออกมา (ส่วนกลีเซอรอล สามารถแยกออกมาจากชั้นน้ำได้โดยการกลั่น) สบู่ที่ได้ (crude soap) นำมาทำให้บริสุทธิ์โดยการตกตะกอน (reprecipitation) หลาย ๆ ครั้ง และหลังจากนั้นใส่น้ำหอมลงไป เพื่อให้ได้กลิ่นตามต้องการ หรืออาจจะเติมส่วนผสมอื่น ๆ เช่น ทราาย และโซเดียมคาร์บอเนต เป็นต้น

ในโมเลกุลของสบู่ ซึ่งเป็นเกลือโซเดียมของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีโซ่ยาว ซึ่งควรจะละลายน้ำได้เกือบทุกส่วน แต่ที่พบจะไม่เป็นไปตามนั้น นอกจากจะเป็นสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ซึ่งสบู่จะอยู่ในรูปไมเซลล์ (micelles) ดังภาพที่ 8.1 ซึ่งจะมีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ ในสารละลายคอลลอยด์ โดยไมเซลล์ของสบู่จะมีส่วนของคาร์บอกซิเลตไอออนอยู่ที่ผิว และส่วนของไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาวที่ไม่มีขั้วจะอยู่ส่วนใน และโซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) จะกระจายอยู่ในชั้นน้ำ การเกิดไมเซลล์ ทำให้สบู่ละลายน้ำได้ โดยจะเรียกส่วนที่เป็นหมู่แอลคิลซึ่งไม่มีขั้วเป็น **hydrophobic** และเรียกส่วนของคาร์บอกซิเลตซึ่งเป็นส่วนที่มีขั้วว่า **hydrophilic** ดังนั้นเมื่อนำสบู่ไปใช้ทำความสะอาดสิ่งสกปรก ซึ่งเป็นพวกไขมัน หรือน้ำมัน ส่วนของ hydrophobic ของสบู่ก็จะไปจับกับสิ่งสกปรก ในขณะที่ส่วน

ของ hydrophilic ก็อยู่ในชั้นน้ำ ทำให้สิ่งสกปรกกระจายออกมาอยู่ในชั้นน้ำ และทำให้ขจัดออกไปได้ ดังภาพที่ 8.2



ภาพที่ 8.1 แสดงถึงการละลายของสบู่ (ในรูปไมเซลล์) ในน้ำ



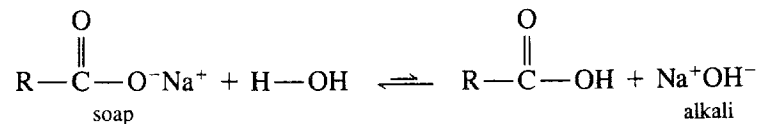
ภาพที่ 8.2 แสดงกระบวนการขจัดสิ่งสกปรกโดยสบู่



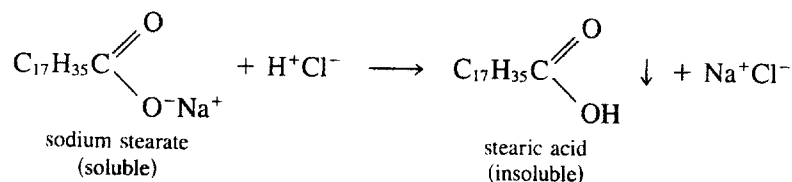
### 8.5.3 ผงซักฟอก (Detergents or Syndets)

ผงซักฟอกเป็นสารสังเคราะห์ (synthetic) ที่มีวิวัฒนาการมาจากสบู่บางที่เรียก Syndets ผงซักฟอกได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อใช้แก้ปัญหาที่เกิดขึ้นกับการใช้สบู่สองประการ คือ

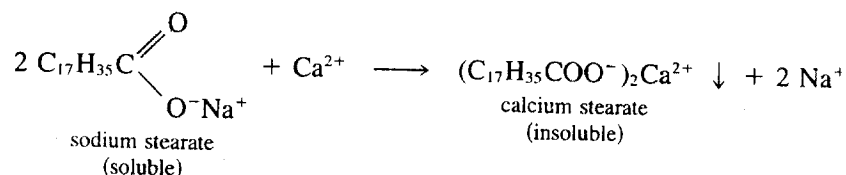
1. การที่สบู่เป็นเกลือของกรดอ่อน ดังนั้นมันจะทำให้สารละลายในน้ำมีความเป็นด่าง อันเนื่องมาจากการไฮโดรไลซิสบางส่วน (partial hydrolysis) ของเกลือโซเดียมดังสมการ



ซึ่งด่างที่เกิดขึ้นนี้ไม่ปลอดภัยสำหรับผ้าบางชนิด และนอกจากนี้สบู่ธรรมดาโดยทั่วไปจะทำหน้าที่ได้ไม่ดีเท่าที่ควรในสารละลายที่มีความเป็นกรด เนื่องจากโซ่ที่ยาวของกรดไขมันจะตกตะกอนจากสารละลายเกิดเป็นเกลือหรือฟาบนสารละลาย เช่น สบู่ ที่เป็นเกลือของโซเดียมสเตียเรต (sodium stearate) จะถูกทำลายเป็นกรดสเตียริกด้วย ปฏิกิริยาการทำให้เป็นกรด (acidification) ดังสมการ



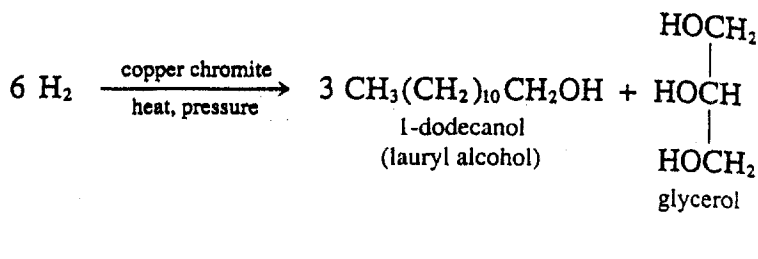
2. สบู่ เมื่อละลายในน้ำกระด้าง (hard water) ซึ่งมีไอออนของโลหะ  $\text{Ca}^{2+}$  ,  $\text{Fe}^{2+}$  ,  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  จะเกิดเป็นเกลือของโลหะไอออนเหล่านี้ขึ้นซึ่งเกลือของโลหะเหล่านี้จะไม่ละลายน้ำหรือละลายได้ไม่ดี ดังสมการ



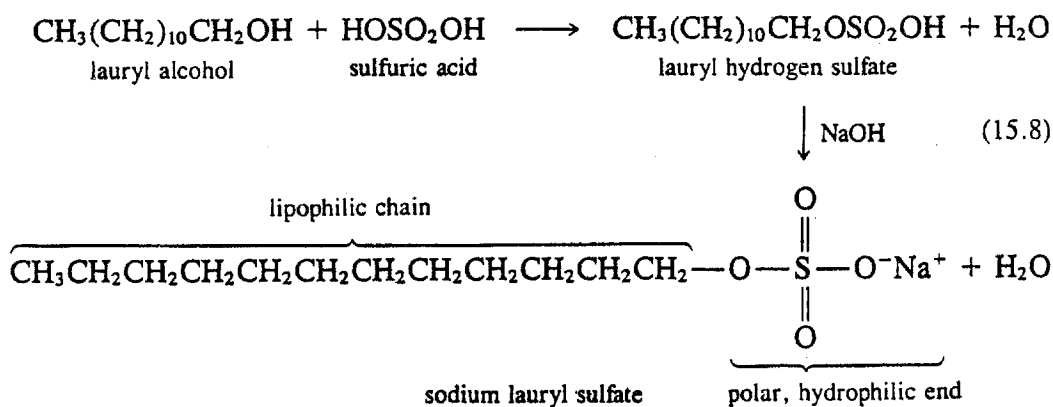
ของ hydrophilic ก็อยู่ในชั้นน้ำ ทำให้สิ่งสกปรก  
ได้ ดังภาพที่ 8.2

สบู่ดังกล่าว ผงซักฟอกตัวแรกที  
แต่ (sodium alkyl sulfates) ถึงกระนั้น  
น้ำมัน ดังสมการ

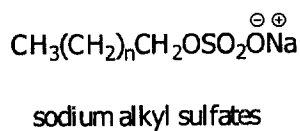
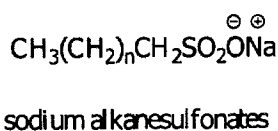
Sydney



กลีเซอแลนแอลกอฮอล์โซ่ยาวที่ได้ สามารถแยกออกจากกันได้ง่าย โดยกลีเซอรอลจะละลาย  
น้ำแยกออกมาจาก แอลกอฮอล์โซ่ยาวซึ่งไม่ละลาย นำแอลกอฮอล์โซ่ยาวที่แยกมาได้นี้ไปทำ  
ปฏิกิริยาต่ออีกกับกรดซัลฟูริก H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เสร็จแล้วทำให้เป็นกลางด้วยด่างก็จะได้ผงซักฟอก  
โซเดียมอัลคิลซัลเฟต ดังสมการ

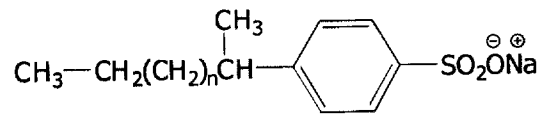


ตัวอย่างผงซักฟอก ได้แก่



ปัจจุบันผงซักฟอกที่นิยมใช้กันมาก คือ โซเดียมอัลคิลเบนซีนซัลโฟเนต (Sodium  
alkylbenzene sulfonates)

ปกติผงซักฟอกที่สังเคราะห์และใช้กันอยู่ n = 10

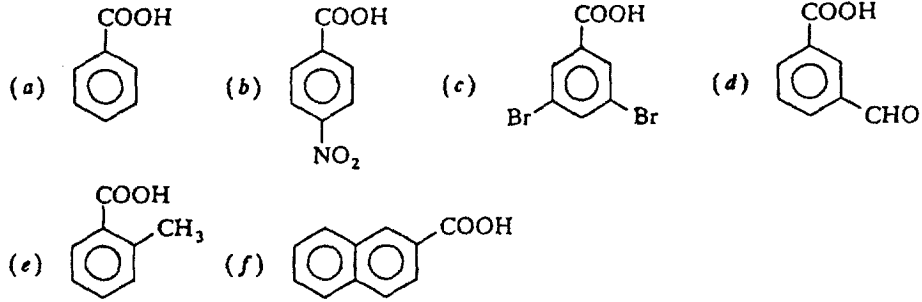


sodium alkylbenzenesulfonates

## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 8

## Carboxylic Acids and Their Derivatives

เขียนชื่อสารต่อไปนี้ตามระบบ IUPAC



2. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารที่มีชื่อต่อไปนี้

- |                              |  |
|------------------------------|--|
| (a) Hexanoic acid            | (l) Diethyl adipate                        |
| (b) Hexanamide               | (m) Isobutyl propanoate                    |
| (c) N-Ethylhexanamide        | (n) 2-Naphthoic acid                       |
| (d) N,N-Diethylhexanamide    | (o) Maleic acid                            |
| (e) 3-Hexenoic acid          | (p) 2-Hydroxybutanedioic acid (malic acid) |
| (f) 2-Methyl-4-hexenoic acid | (q) Fumaric acid                           |
| (g) Hexanedioic acid         | (r) Succinic acid                          |
| (h) Phthalic acid            | (s) Succinimide                            |
| (i) Isophthalic acid         | (t) Malonic acid                           |
| (j) Terephthalic acid        | (u) Diethyl malonate                       |
| (k) Diethyl oxalate          |  |

3. จงทำนายผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ ethyl propanoate กับตัวเข้าทำปฏิกิริยาในแต่ละข้อดังต่อไปนี้

- |  |  |
|--|--|
| (a) $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ | (d) $\text{CH}_3\text{NH}_2$   |
| (b) $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$          | (e) $\text{LiAlH}_4, \text{then } \text{H}_2\text{O}$                  |
| (c) 1-Octanol, HCl                             | (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}, \text{then } \text{H}_2\text{O}$ |

4. จงแสดงวิธีการทดสอบจากปฏิกิริยาเคมีที่สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของสารคู่ต่อไปนี้ในแต่ละข้อดังต่อไปนี้

- (a) Benzoic acid and methyl benzoate
- (b) Benzoic acid and benzoyl chloride
- (c) Benzoic acid and benzamide
- (d) Benzoic acid and 4-methylphenol
- (e) Ethyl benzoate and benzamide
- (f) Benzoic acid and cinnamic acid
- (g) Ethyl benzoate and benzoyl chloride
- (h) 2-Chlorobutanoic acid and butanoic acid

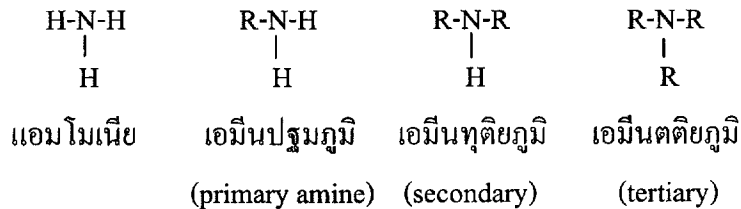
5. จงแสดงวิธีการสังเคราะห์สารต่อไปนี้โดยเริ่มต้นจาก butanoic acid

- (a) 1-Butanol
- (b) Butanal
- (c) 1-Bromobutane
- (d) Pentanenitrile
- (e) 1-Butene
- (f) Butylamine

## บทที่ 9

### เอมีน และสเตอริโอเคมี (Amines and Stereo chemistry)

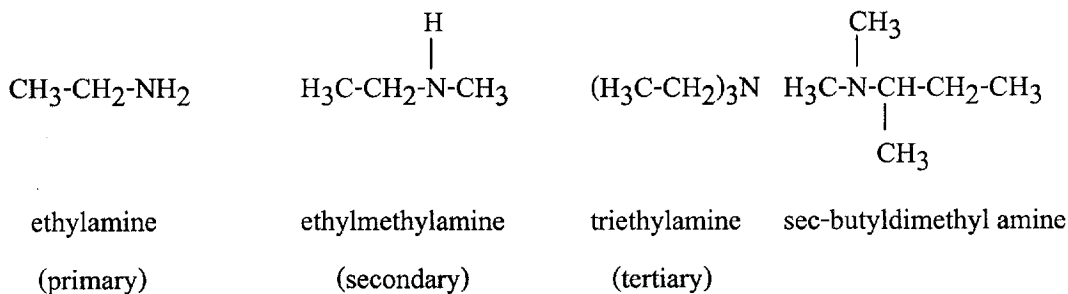
เอมีนเป็นสารอินทรีย์เคมีที่เป็นอนุพันธ์ของแอมโมเนีย โดยการแทนที่ไฮโดรเจนในแอมโมเนีย หนึ่ง, สอง หรือ ทั้งสามอะตอม ด้วยหมู่แอลคิลหรือหมู่เอริล เกิดเป็นเอมีนชนิดปฐมภูมิทุติยภูมิ และตติยภูมิ ตามจำนวน R ที่มาแทนที่ H ในแอมโมเนีย เอมีนทั้งสามชนิดมีสูตรทั่วไปดังนี้ คือ



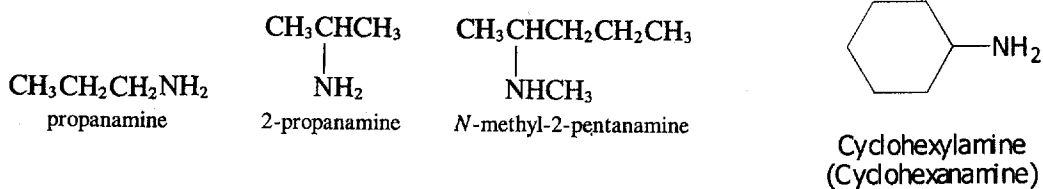
(R อาจเป็นหมู่แอลคิลหรือหมู่เอริล และในเอมีนชนิดทุติยภูมิ และตติยภูมิ R อาจเป็นหมู่เดียวกันหรือแตกต่างกันก็ได้)

#### 9.1 การเรียกชื่อ (Nomenclature)

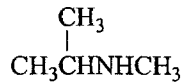
การเรียกชื่อเอมีนถ้าเป็นเอมีนธรรมดานิยมใช้ชื่อสามัญโดยเรียกหมู่แอลคิลก่อนแล้วลงท้ายด้วยคำว่า -amine เช่น



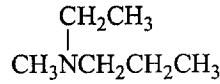
การเรียกชื่อตามระบบ IUPAC ให้เรียกชื่อตาม Chemical Abstracts (CA) ให้เลือกโซ่คาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีหมู่เอมิโนเกาะอยู่เป็นหลัก ระบุตำแหน่งอะมิโนโดยเริ่มนับจากปลายโซ่ด้านที่อยู่ใกล้หมู่เอมิโนที่สุด (ทำให้หมู่เอมิโนมีเลขน้อยที่สุด) แล้วเรียกชื่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนั้น โดยตัดคำลงท้ายด้วยอักษร "e" ของสารพวกแอลเคนออกแล้วลงท้ายด้วยคำว่า "amine" เช่น



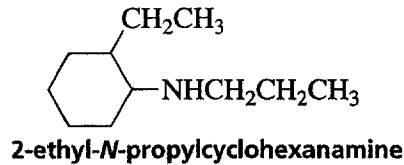
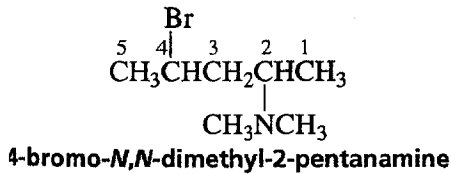
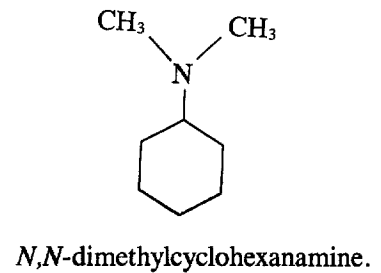
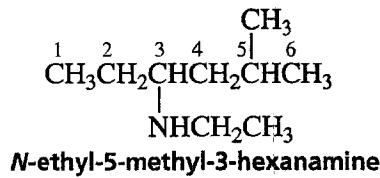
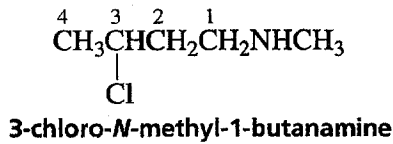
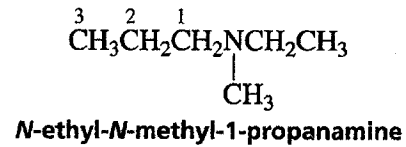
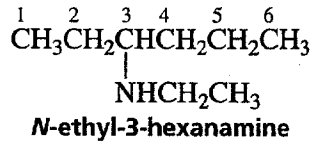
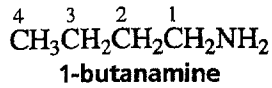
การเรียกชื่อของ 2° - และ 3° - เอมีน ดำเนินแบบเดียวกันถ้าหมู่แอลคิลเกาะกับไนโตรเจนมีมากกว่าหนึ่งชนิด หมู่แอลคิลที่ใหญ่จะเป็นชื่อหลัก ส่วนหมู่แอลคิลที่เหลือให้แสดงค่านำหน้าชื่อด้วย N-alkyl



Isopropylmethylamine  
(N-Methyl-2-propanamine)



Ethylmethylpropylamine  
(N-Ethyl-N-methyl-1-propanamine)

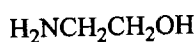


พวกไดเอมีน (diamines) เรียกชื่อหลักของแอลเคนตามด้วยคำลงท้าย -diamine

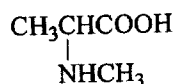


1,3-Propyldiamine  
(1,3-Propandiamine)

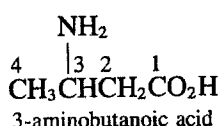
ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันอื่นที่มีการจัดเรียงลำดับก่อนหน้าอยู่ เช่นหมู่  $-OH$ ,  $-COOH$  หมู่แทนที่ ( $-NH_2$ ) ให้เรียกหมู่ amino แทน



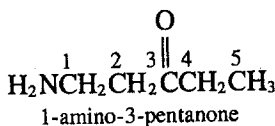
2-Amino-1-ethanol



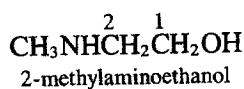
2-(N-Methylamino) propanoic acid



3-aminobutanoic acid

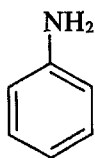
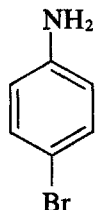
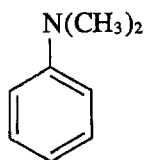
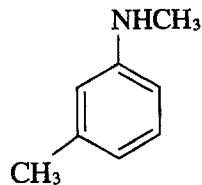


1-amino-3-pentanone



2-methylaminoethanol

พวกอะโรมาติกเอมีน (aromatic amine) ตัวที่ง่ายที่สุดคือ อะนิลีน (aniline) ดังนั้นมักจะเรียกชื่อพวกอะโรมาติกเอมีนเป็นอนุพันธ์ของอะนิลีน เช่น

aniline  
(benzenamine)*p*-bromoaniline  
(4-bromobenzenamine)*N,N*-dimethylaniline  
(*N,N*-dimethylbenzenamine)*m*-methyl-*N*-methylaniline, or  
*N*-methyl-*m*-toluidine  
(*N*-methyl-3-methylbenzenamine)

## 9.2 คุณสมบัติทางกายภาพของเอมีน (Physical properties of amines)

เอมีนจัดเป็นเบสอินทรีย์ที่สำคัญที่สุดที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ อะโรมาติกเอมีนมีความเป็นเบสอ่อนกว่าอะลิฟาติกเอมีน (aliphatic amines) เพราะการไม่อึดตัวของวงเบนซีนอิเล็กทรอนิกส์จะถูกดึงเข้าไปในวง ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ไนโตรเจนลดลงไป เอมีนส่วนใหญ่มีกลิ่นเหม็นและเป็นพิษ

เอมีนที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทิลเอมีน (methylamine) และเอทิลเอมีน (ethylamine) เป็นแก๊สมีกลิ่นแรงกลิ่นคาวเหมือนปลา เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นมีคาร์บอนอะตอมมากกว่าสามขึ้นไปจะเป็นของเหลว ตารางที่ 9.1 แสดงจุดเดือดของเอมีนสามัญบางชนิดจะเห็นว่าเอมีนปฐมภูมิที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันจะมีจุดเดือดสูงกว่าสารพวกแอลเคน (alkanes) แต่จะต่ำกว่าพวกแอลกอฮอล์ ดังแสดงใน ตารางที่ 9.2



## ตารางที่ 9.1

The boiling points of some simple amines

Name	Formula	bp, °C
ammonia	NH <sub>3</sub>	-33.4
methylamine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-6.3
dimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	7.4
trimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	2.9
ethylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	16.6
propylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	48.7
butylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	77.8
aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	184.0

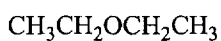
## ตารางที่ 9.2

A comparison of alkane, amine, and alcohol boiling points\*

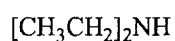
alkane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (30) bp -88.6°C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (44) bp -42.1°C
amine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (31) bp -6.3°C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (45) bp +16.6°C
alcohol	CH <sub>3</sub> OH (32) bp +65.0°C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (46) bp +78.5°C

\* Molecular weights are given in parentheses.

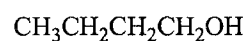
พันธะไฮโดรเจนของเอมีน N···H-N อ่อนกว่า O···H-O เพราะว่า N เป็นพวกอิเล็กโตรเนกาติวิตี น้อยกว่า O เพราะฉะนั้นพันธะ N-H จึงมีขั้วน้อย พันธะไฮโดรเจนที่อ่อนระหว่างเอมีนโมเลกุลมีผลให้จุดเดือดต่ำลงอยู่ระหว่างสารประกอบที่ไม่มีพันธะไฮโดรเจน (เช่น แอลเคนหรืออีเทอร์) และสารประกอบที่มีพันธะไฮโดรเจนแข็ง (เช่น แอลกอฮอล์) เมื่อสารประกอบเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน



bp 34.5°

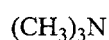


bp 50°

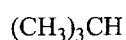


bp 117°

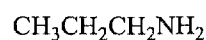
ในสถานะของเหลวบริสุทธิ์พวก 3° - เอมีน ไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนซึ่งกันและกันได้ เนื่องจากไม่มีพันธะ N-H จุดเดือดของ 3° - เอมีนจะต่ำกว่า 1° - หรือ 2° - เอมีนและใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเหมือนกัน



bp 3°

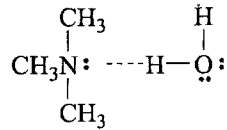


bp -10°



bp 49°

เอมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะละลายในน้ำ เพราะว่าเอมีนเหล่านี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำ 3° - เอมีนเหมือน 1° - และ 2° - เอมีนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนเนื่องจากใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำ หรือ hydroxylic solvent อื่นๆ ได้



### 9.3 การสังเคราะห์เอมีน (Synthesis of amines)

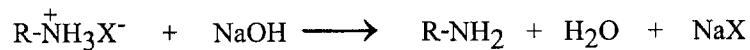
#### 9.3.1 โดยผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (Through nucleophilic substitution reactions)

แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับแฮลไคด์ได้เอมีนชนิดปฐมภูมิ (primary amine) โดยผ่านกระบวนการสองขั้นตอนคือ

**ขั้นตอนที่ 1** เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ เป็นปฏิกิริยาแบบ S<sub>N</sub>2 ดังสมการ

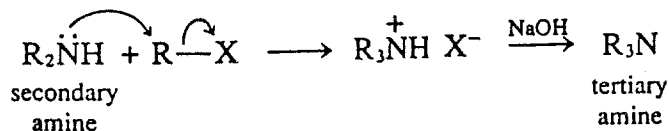
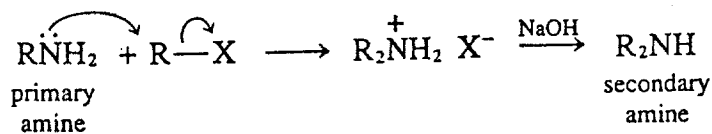


**ขั้นตอนที่ 2** เป็นปฏิกิริยาของเกลือของเอมีนที่ได้ทำปฏิกิริยากับด่างแก่ NaOH ดังสมการ

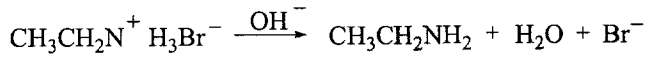
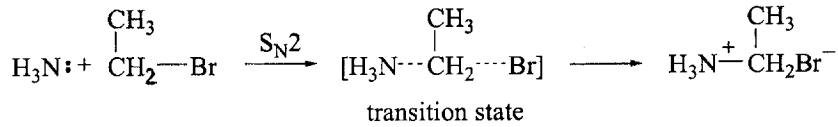


primary amine

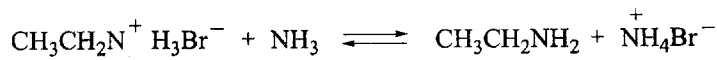
การเตรียมเอมีนชนิดทุติยภูมิ (secondary amine) และเอมีนชนิดตติยภูมิ (tertiary amine) ก็สามารถเตรียมได้ในทำนองเดียวกัน ดังสมการ



## ตัวอย่าง



ข้อเสียของวิธีนี้คือผลิตภัณฑ์เกลือเอมีนสามารถแลกเปลี่ยนโปรตอนกับสารเริ่มต้นแอมโมเนียหรือเอมีนได้

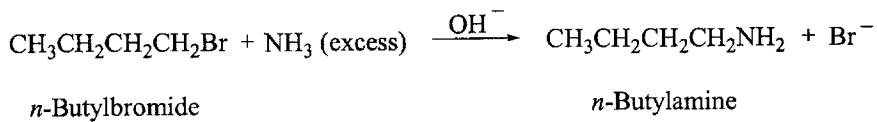


นิวคลีโอไฟล์เช่นเดียวกัน

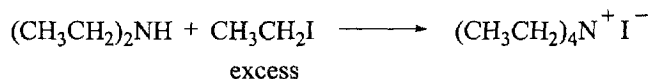
การแลกเปลี่ยนโปรตอนนี้เป็นผลมาจากการที่นิวคลีโอไฟล์สองตัวเกิดแข่งขันกันในปฏิกิริยากับแอลคิลแฮไลด์ ดังนั้นสารผสมของโมโน- ได- และไตรแอลคิลเอมีนและเกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเกิดขึ้นบ่อยจากปฏิกิริยาของแอมโมเนียกับแอลคิลแฮไลด์



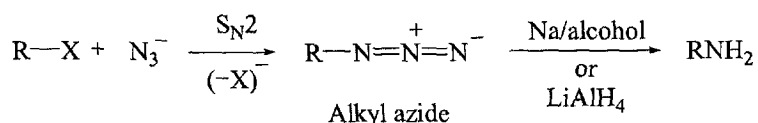
เพราะว่าผลิตภัณฑ์เหล่านี้ส่วนมากเกิดในระหว่างปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยา  $\text{S}_{\text{N}}2$  ของแอมโมเนียหรือเอมีนกับแอลคิลแฮไลด์จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ในปฏิกิริยาสังเคราะห์ ถ้าเอมีนมีราคาถูกหรือถ้าใช้แอมโมเนียแทนในปริมาณที่มากพอเพื่อให้ผลิตภัณฑ์โมโนแอลคิลเอมีน โดยที่ RX จะชนกับโมเลกุลของสารตั้งต้นมากกว่าที่จะชนกับผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ดังตัวอย่างข้างล่าง แอมโมเนียที่มากพอให้ผลิตภัณฑ์เป็น  $1^\circ$  เอมีน



ถ้าเกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ปฏิกิริยา  $\text{S}_{\text{N}}2$  อาจใช้เป็นประโยชน์ ในกรณีนี้ต้องใช้แอลคิลแฮไลด์จำนวนมากเกินพอ



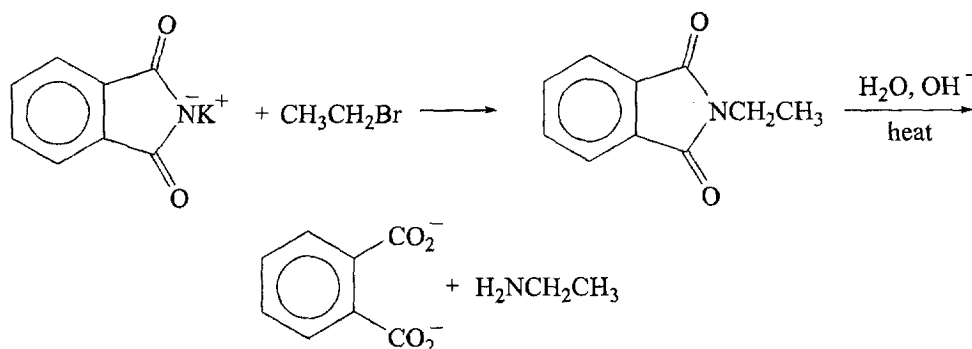
วิธีที่ดีในการเตรียม 1°-เอมีน จากแอลคิลเฮไลด์ ขั้นแรกเปลี่ยนแอลคิลเฮไลด์ไปเป็นแอลคิลเอไซด์ (alkyl azide) ตามหลักปฏิกิริยาแทนที่นิวคลีโอฟิลิก



แล้วแอลคิลเอไซด์ถูกรีดิวซ์ให้ 1°-เอมีน ด้วยโซเดียมในแอลกอฮอล์ หรือด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ ข้อควรระวัง แอลคิลเอไซด์เป็นพวกวัตถุระเบิด และแอลคิลเอไซด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไม่ควรแยกออก แต่ควรเก็บไว้ในสารละลาย

นอกจากนี้ยังมีวิธีการสังเคราะห์เอมีน ที่เรียกว่า **Gabriel Phthalimide Synthesis** เป็น การสังเคราะห์ 1° เอมีน โดยปราศจาก 2° และ 3° เอมีน (วิธีการสังเคราะห์นี้เป็นปฏิกิริยา ในขั้นสูงจึงจะยังไม่กล่าวถึงรายละเอียดในที่นี้จะยกตัวอย่างให้ทราบไว้เท่านั้น)

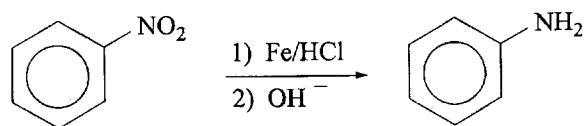
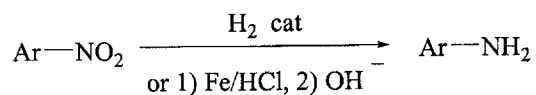
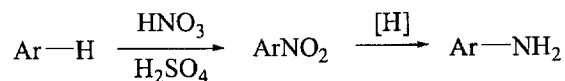
ตัวอย่าง



### 9.3.2 ปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตร (Reduction of Nitro Compounds)

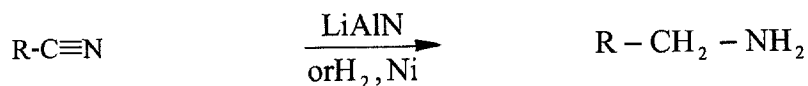
วิธีที่สะดวกและนิยมใช้สังเคราะห์สารพวกอะโรมาติกเอมีนใช้ปฏิกิริยาไนเตรชันของเบนซีน แล้วตามด้วยปฏิกิริยารีดักชัน หมู่ไนโตรให้เป็นหมู่เอมีน

ปฏิกิริยารีดักชันของหมู่ไนโตรสามารถทำได้หลายวิธี วิธีที่นิยมใช้กันคือ ไฮโดรจิเนชันด้วย

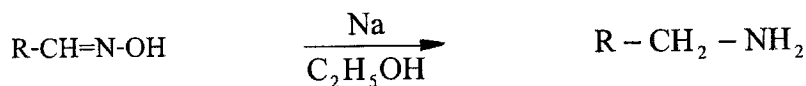


ตัวเร่ง หรือ ทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไนโตรกับกรดและเหล็ก (สังกะสี หรือ ดีบุก หรือเกลือโลหะ เช่น  $\text{SnCl}_2$  สามารถใช้แทนได้)

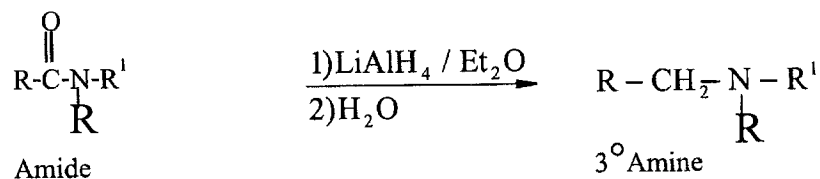
### 9.3.3 จากปฏิกิริยารีดักชันของสารพวกเอไมด์, oximes และ nitriles



Nitriles



Oximes

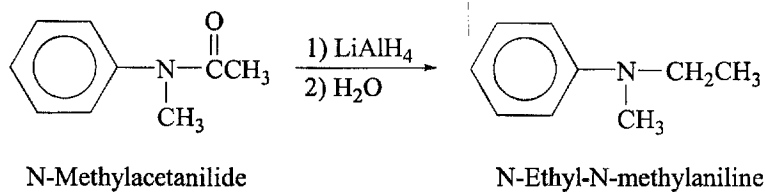
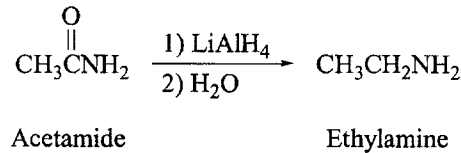
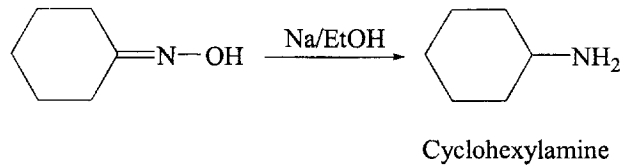
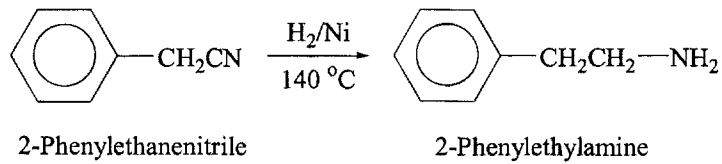


ปฏิกิริยารีดักชันพวกไนไตรล์ เอไมด์ ออกซิม เป็นวิธีสะดวกในการเตรียมเอมีน พวกไนไตรล์ (nitriles) เกิดไฮโดรจิเนชันกับตัวเร่ง หรือรีดักชันด้วย  $\text{LiAlH}_4$  ให้  $1^\circ$ -เอมีนที่มีรูปแบบ  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$  ก่อนข้างดี ดังนั้นวิธีการเตรียมเอมีนจากไนไตรล์เป็นเทคนิคเพิ่มโซ่ความยาวคาร์บอนอีกหนึ่งตัวโดยเริ่มจากแอลคิลเฮไลด์ ส่วนออกซิมถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะโซเดียมในแอลกอฮอล์ ซึ่งจะปลอดภัยกว่าใช้  $\text{LiAlH}_4$  รีดิวซ์ของเอไมด์ด้วยวิธีการเดียวกับไนไตรล์ให้  $1^\circ$ -,  $2^\circ$ - และ  $3^\circ$ -เอมีน

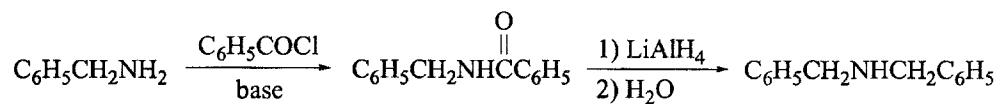


1-Bromo-2-methylpropane 3-Methylbutanenitrile

3-Methyl-1-butylamine



รีดักชันเอไมด์ในขั้นตอนสุดท้ายเป็นวิธีการที่มีประโยชน์สำหรับโมโนแอลคิลเลชันของเอมีน  
วิธีการเริ่มจากเอซัลเลชันเอมีนด้วยเอซัลคลอไรด์ หรือ เอซิดแอนไฮไดรด์ แล้วรีดิวซ์ด้วย  $\text{LiAlH}_4$

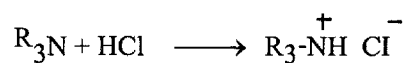


## 9.4 ปฏิกิริยาของเอมีน (Reactions of amines)

### 9.4.1 ปฏิกิริยาของเอมีนกับกรดแก่ (Reaction of amine with strong acids)

เนื่องจากเอมีนมีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (lone pair electron) อยู่ที่อะตอมของไนโตรเจนจึงทำให้เอมีนมีคุณสมบัติเป็นทั้งเบสและสารที่ชอบประจุบวก (nucleophilic)

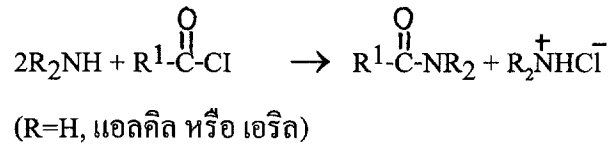
เอมีนเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดจะได้เกลือซึ่งละลายได้ในน้ำดังสมการ



(R=H, แอลคิล หรือ เอริล)

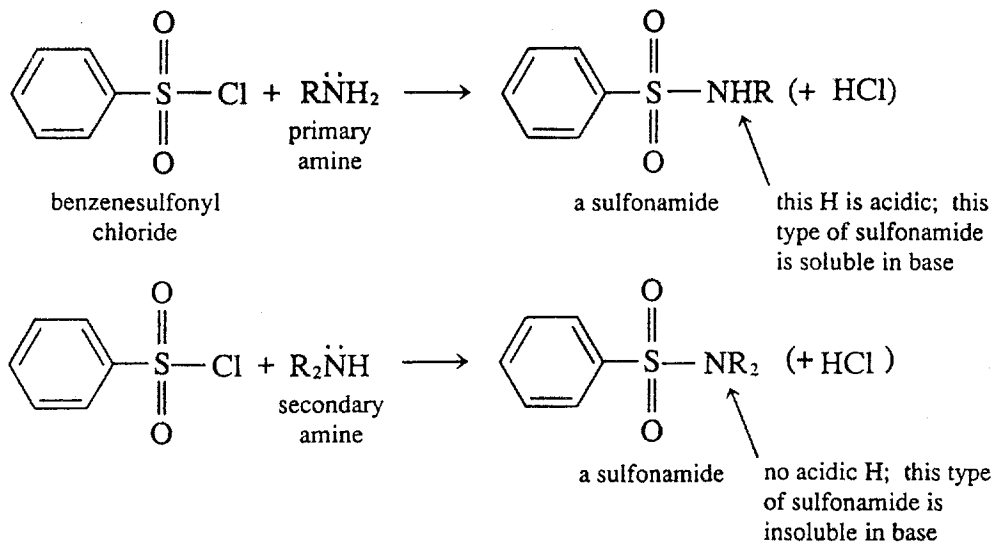
### 9.4.2 ปฏิกิริยาของเอมีนกับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก

เอมีนทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก เช่น แอซิดคลอไรด์ (acid chloride) หรือ แอซิดแอนไฮไดรด์ (acid anhydride) ได้เอไมด์ (amides) ดังสมการ



### 9.4.3 ปฏิกิริยาของเอมีนกับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ (Reactions of amines with benzenesulfonyl chloride)

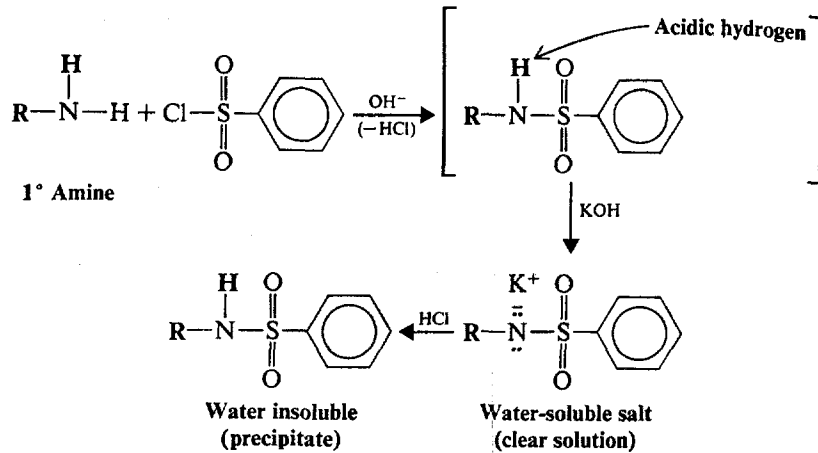
เอมีนชนิดปฐมภูมิและทุติยภูมิ สามารถทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ได้สารประกอบเบนซีนซัลโฟนาไมด์ (benzene sulfonamide) ดังสมการ



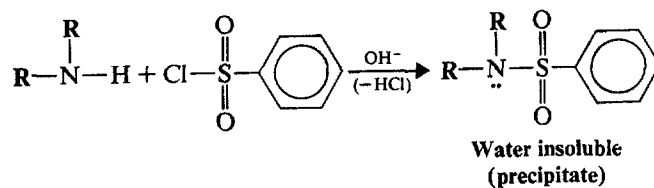
(R=H, แอลคิล หรือ เอริล)

ปฏิกิริยานี้ใช้เป็นปฏิกิริยาทดสอบชนิดของเอมีนได้ว่าเป็นเอมีนชนิดปฐมภูมิ, ทุติยภูมิ หรือ ตติยภูมิ เรียก Hinsburg's test โดยให้เอมีนนั้นทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์ ถ้าเป็นเอมีนชนิดปฐมภูมิ หรือทุติยภูมิ จะทำปฏิกิริยาได้สารประกอบเบนซีนซัลโฟนาไมด์ ซึ่งส่วนมากเป็นของแข็ง ตกตะกอนออกมา ตะกอนของเบนซีนซัลโฟนาไมด์เกิดขึ้น ถ้าเป็นตะกอนของเอมีนชนิดปฐมภูมิจะ

ละลายได้ในเบส เนื่องจากซัลโฟนาไมด์ของเอมีนชนิดปฐมภูมิมี ไฮโดรเจนเกาะอยู่กับไนโตรเจนอะตอม ทำปฏิกิริยากับด่างได้เกลือของด่างที่ละลายได้ในน้ำและเมื่อทำให้สารละลายนี้เป็นกรดอีกครั้งด้วยกรดแก่ ก็จะได้ตะกอนเบนซีนซัลโฟนาไมด์กลับคืนมาซึ่งจะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นกรด ดังสมการ



แต่ถ้าเป็นเบนซีนซัลโฟนาไมด์ของเอมีนชนิดทุติยภูมิจะไม่ละลายในเบสและไม่ละลายเมื่อเติมกรด เนื่องจากซัลโฟนาไมด์ของเอมีนชนิดทุติยภูมิไม่มีไฮโดรเจนเกาะอยู่กับไนโตรเจนอะตอม ดังสมการ



สำหรับเอมีนชนิดตติยภูมิจะไม่ทำปฏิกิริยากับเบนซีนซัลโฟนิลคลอไรด์

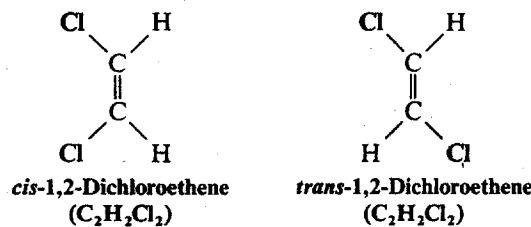


## 9.5 สเตอริโอเคมี (Stereochemistry)

สเตอริโอเคมีเป็นการศึกษารูปปร่างต่างๆ ของโมเลกุลที่เป็นไปได้ของสารโคสารหนึ่งตลอดจนพลังงานของสารเมื่อมีรูปร่างต่างกัน รูปปร่างของโมเลกุลมีอิทธิพลต่อสมบัติทั้งทางเคมีและทางกายภาพเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีนั้น โมเลกุลที่มีรูปร่างต่างกันเมื่อทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยา อาจมีทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์แตกต่างกันได้

### 9.5.1 สเตอริโอไอโซเมอร์ (Stereoisomer)

สารที่มีสูตรโมเลกุลและสูตรโครงสร้างเหมือนกัน แต่การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมในที่ว่าง (space) ต่างกัน เราเรียกว่า สารเหล่านั้นหรือโมเลกุลเหล่านั้นเป็น **stereoisomers** กัน เช่น ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต (geometrical isomer) cis และ trans isomers ของสารพวกอัลคีน ที่กล่าวไว้แล้วในบทที่เกี่ยวกับสารพวกอัลคีน จัดเป็น stereoisomers ชนิดหนึ่ง เช่น cis และ trans 1,2 - Dichloroethene



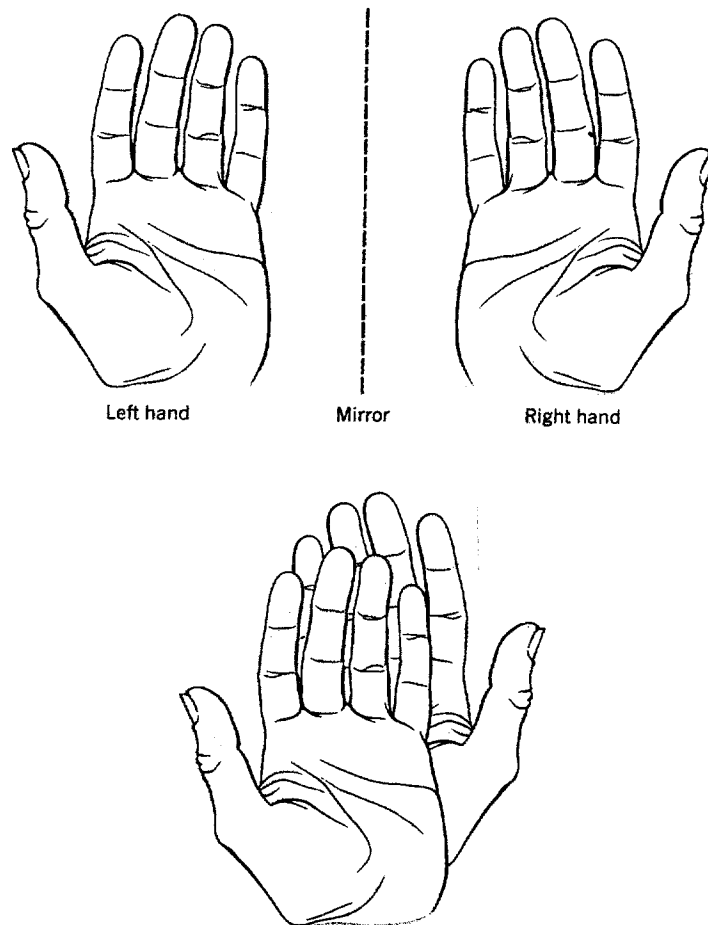
นอกจากนี้ยังมี stereoisomer อีกชนิดหนึ่งเรียกว่า ไอโซเมอร์เชิงแสง (optical isomer) โมเลกุลของสารพวกนี้มีสมบัติในการเบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ (plane-polarized light) ได้สเตอริโอไอโซเมอร์นี้แบ่งออกเป็นสองชนิด คือ **เอนันติโอเมอร์ (enantiomers)** และ **ไดแอสเตอริโอเมอร์ (diastereomers)**

#### 9.5.1.1. เอนันติโอเมอร์ (Enantiomers)

เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่การจัดตัวของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมต่างกัน ในลักษณะที่เป็น **ภาพสะท้อนในกระจกเงา (mirror image)** ซึ่งกันและกันและไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิท (nonsuper imposable) ไม่ว่าจะหมุนโครงสร้างใดไปอย่างไรก็ตาม สารประเภทนี้ส่วนใหญ่จะเป็นคาร์บอนที่มีอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่ต่างกัน 4 อะตอม หรือ 4 หมู่ มาเกาะอยู่ซึ่งทำให้โมเลกุลเกิดความไม่สมมาตร คาร์บอนของโมเลกุลนี้จึงเรียกว่า **"คาร์บอนอสมมาตร"** (asymmetric carbon) อสมมาตรที่เกิดขึ้นในโมเลกุลนี้เทียบได้กับมือซ้ายและมือขวาซึ่งเป็นภาพสะท้อนกัน ในกระจกเงาแต่ซ้อนทับกันไม่สนิท ดังแสดงในรูปที่ 9.1 ดังนั้นคาร์บอนอสมมาตร จึงอาจเรียกชื่อได้อีก

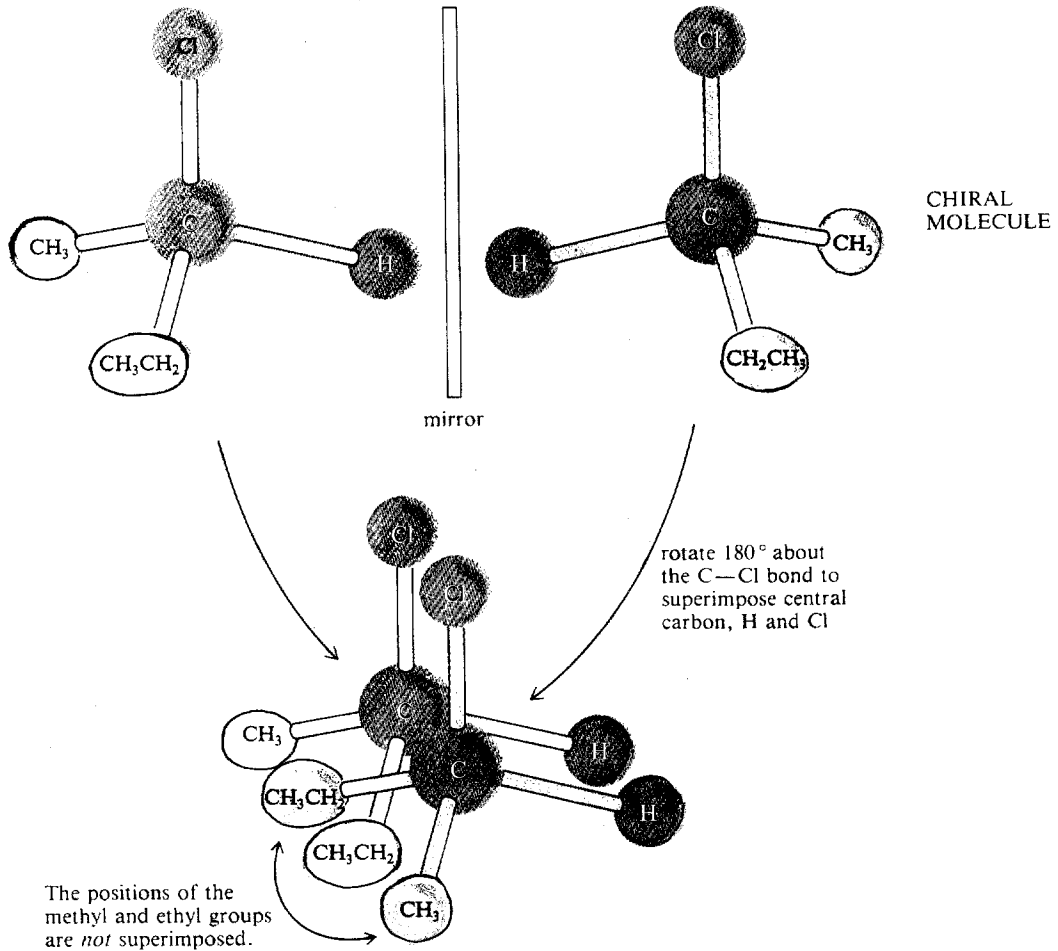
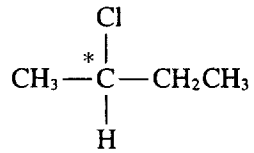
ชื่อหนึ่งคือ "ไครัลคาร์บอน" (chiral carbon) (มาจากภาษากรีก cheir แปลว่ามือ) หรือ "ไครัลเซ็นเตอร์" (chiral center)

รูปที่ 9.1



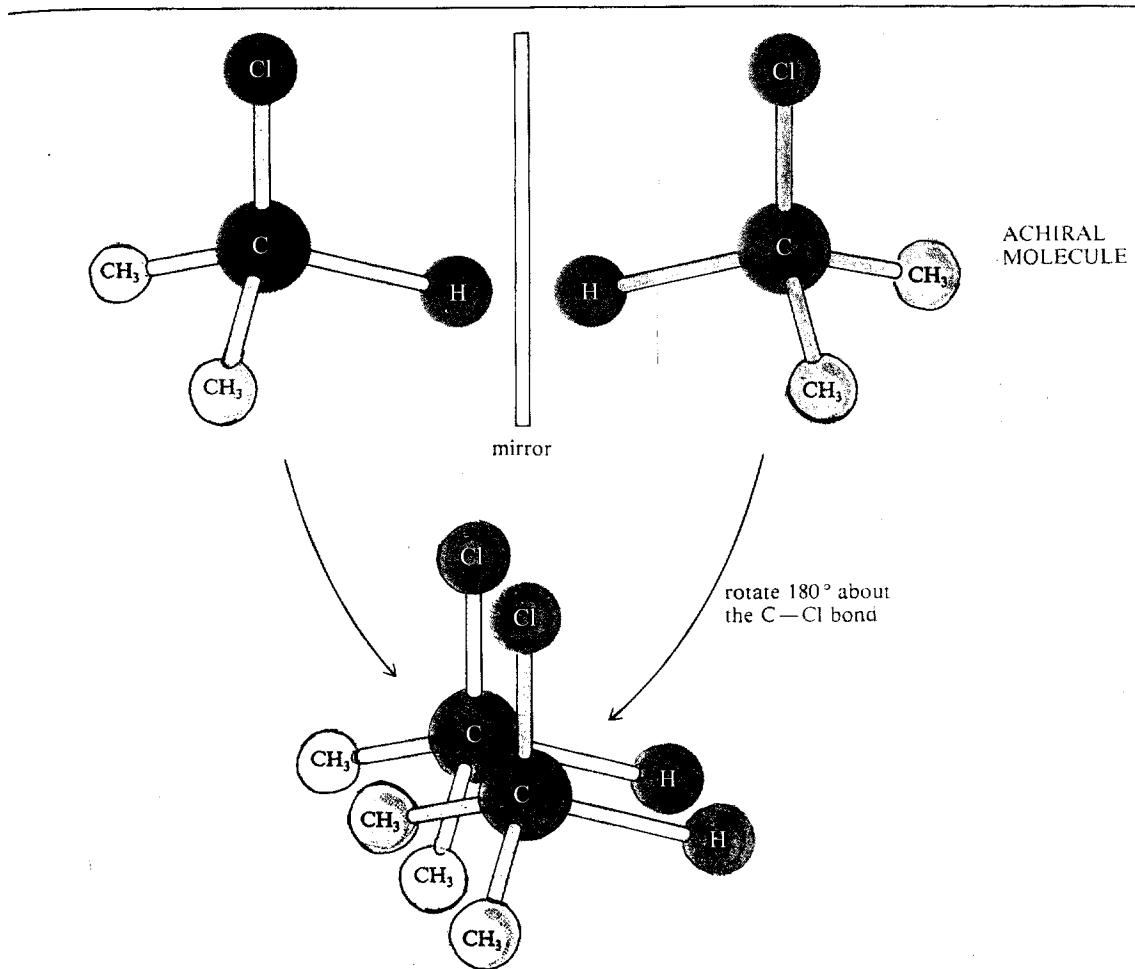
คุณสมบัติที่ภาพในกระจกของโมเลกุลไม่สามารถซ้อนทับกันได้สนิทกับโมเลกุลเดิมเรียกว่า ไครัลลิตี (chirality) และเรียกโมเลกุลนี้ว่าเป็นไครัล (chiral) เช่น โมเลกุลของ 2-chlorobutane ดังแสดงในรูปที่ 9.2 สเตอริโอไอโซเมอร์ ทั้งสองโครงสร้างของ 2-chlorobutane เป็นอีแนนทิโอเมอร์กัน

รูปที่ 9.2 ตัวอย่างของโมเลกุลที่เป็นไครัล (chiral)



Model of 2-chlorobutane and its mirror image. The mirror image is *not* superimposable on the original molecule. The two forms of 2-chlorobutane are enantiomers.

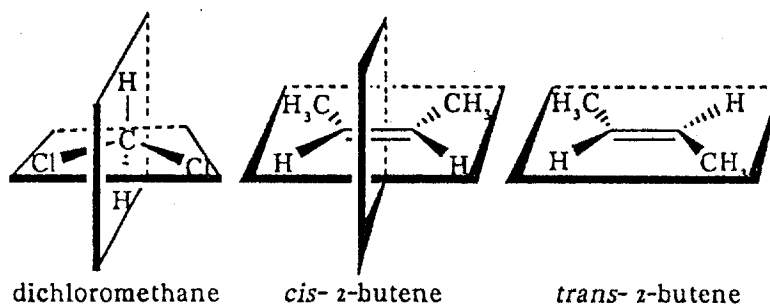
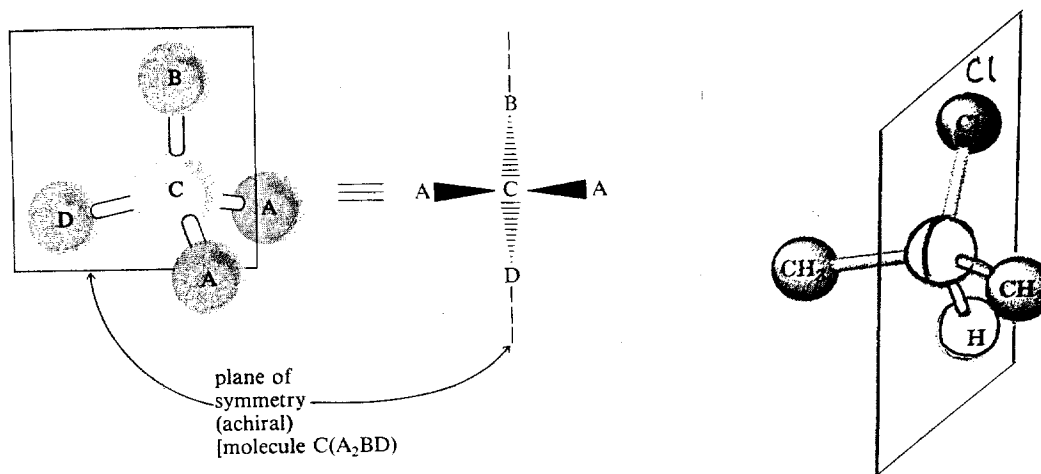
แต่ถ้าโมเลกุลและเงาของมันสามารถซ้อนทับกันได้สนิทเราเรียก อไครัล (achiral) เช่น โมเลกุลของ 2-chloropropane ดังแสดงในรูปที่ 9.3  
รูปที่ 9.3 ตัวอย่างของโมกุลที่เป็นอไครัล (achiral)



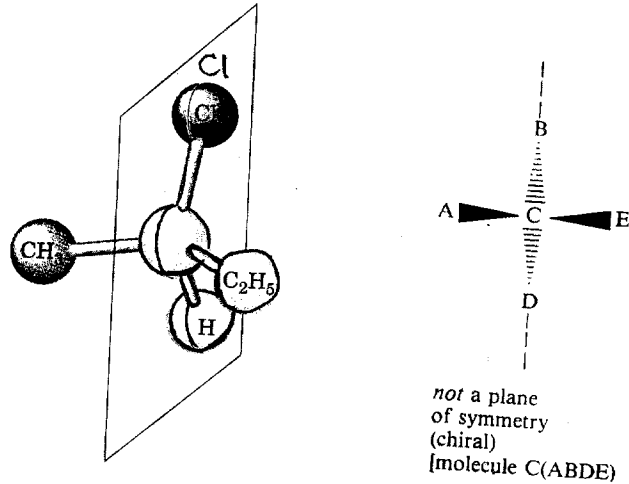
Model of 2-chloropropane and its mirror image. The mirror image is superimposable on the original molecule.

โดยทั่วไปสารที่ไม่มีไครัลเซ็นเตอร์หรือคาร์บอนอสมมาตรเป็นสารพวกอไครัล (achiral) ภายในโมเลกุลของสารนั้นจะมี "ระนาบสมมาตร" (plane of symmetry) ซึ่งเป็นระนาบที่ตัดแบ่งโมเลกุลออกเป็นสองส่วนเท่าๆ กันและเป็นภาพสะท้อนซึ่งกันและกันด้วย เนื่องมาจากอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนเป็นอะตอมหรือหมู่ของอะตอมที่เหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 9.4

รูปที่ 9.4



สำหรับสารที่มีไครัลเซ็นเตอร์เป็นสารพวกไครัล (chiral) ที่เป็นอินแนนติโอเมอร์กัน อะตอมหรือหมู่ของอะตอมทั้ง 4 ที่เกาะที่ไครัลคาร์บอนต่างกันหมดจึงเป็นสารที่ไม่มีระนาบสมมาตร ดังแสดงในรูปที่ 9.5 รูปที่ 9.5



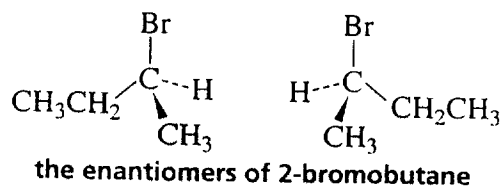
นอกจากนี้สารพวกอินแนนติโอเมอร์ที่ไม่มีระนาบสมมาตรยังมีสมบัติเกี่ยวกับการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซ์ (plane of polarized light) ได้สมบัตินี้เรียก "Optically Active" ส่วนสารพวกไครัลที่มีระนาบสมมาตรจะไม่เบี่ยงเบนระนาบของแสงโพลาไรซ์ เรียกว่า "Optically Inactive"

#### 9.5.1.2 การเรียกชื่อของอินแนนติโอเมอร์ตามระบบ(R-S)

##### (Nomenclature of Enantiomers : The (R-S) System)

จากการที่สารที่เป็นอินแนนติโอเมอร์ เช่น 2-chlorobutane มีสองสเตอริโอไอโซเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 9.2 นั้น ถ้าต้องการเรียกชื่อของอินแนนติโอเมอร์ทั้งสองนี้ตามระบบ IUPAC ก็จะได้ชื่อ 2-chlorobutane เหมือนกันทั้งสองอินแนนติโอเมอร์ไม่สามารถที่จะบ่งชี้ให้เห็นถึงความแตกต่างของทิศทางการจัดเรียงหมู่หรืออะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุล (configuration) ที่เกาะอยู่กับ "ไครัลคาร์บอน" (chiral carbon) หรือ "ไครัลเซ็นเตอร์" (chiral center) ทั้งสองอินแนนติโอเมอร์ของ 2-chlorobutane ได้

ดังนั้นเพื่อที่จะให้นักเคมีสามารถบ่งชี้ถึงความแตกต่างของทิศทาง การจัดเรียงหมู่หรืออะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุล (configuration) ของอินแนนติโอเมอร์แต่ละคู่ สามารถเขียนโครงสร้างบ่งชี้แสดงได้อย่างถูกต้องว่า อินแนนติโอเมอร์นั้นมีการจัดเรียงหมู่หรืออะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุลที่เกาะอยู่กับ "ไครัลคาร์บอน" เช่น 2-bromobutane เป็นโครงสร้างแบบที่ I หรือโครงสร้างแบบที่ II



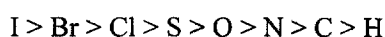
นักเคมี 3 ท่าน คือ คาห์น (R.S Cahn) อินโกลด์ (C.K Ingold) และพรีล็อก (V. Prelog) ได้ร่วมกันเสนอระบบการเรียกชื่อของอิแนนติโอเมอร์ขึ้นมาซึ่งเมื่อนำไปใช้เพิ่มเข้ากับระบบ IUPAC แล้วสามารถแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้นได้ เรียกระบบการเรียกชื่อนี้ว่า ระบบ (R-S) หรือ ระบบคาห์น-อินโกลด์-พรีล็อก (Cahn-Ingold-Prelog system) ซึ่งได้มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันและถือเป็นส่วนหนึ่งของการเรียกชื่อตามระบบ IUPAC

ตามระบบการเรียกชื่อ (R-S) นี้ อิแนนติโอเมอร์หนึ่งของ 2-bromobutane จะเป็น (R)-2-bromobutane และอีกอิแนนติโอเมอร์หนึ่งจะเป็น (S)-2-bromobutane [(R) ย่อมาจากภาษาละติน rectus แปลว่าทางขวา และ (S) ย่อมาจากภาษาละติน sinister แปลว่าทางซ้าย]

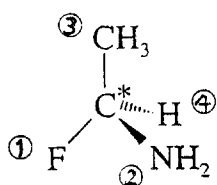
การพิจารณาการเรียกชื่อของอิแนนติโอเมอร์ตามระบบ (R-S) ว่า อิแนนติโอเมอร์นั้นมีการจัดเรียงหมู่หรืออะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุลเป็นแบบ R-configuration หรือแบบ S-configuration มีกฎเกณฑ์ดังนี้

1) ให้พิจารณาแต่ละหมู่หรืออะตอมทั้งสิ้นที่เกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมโดยกำหนดเรียงลำดับความสำคัญจากมากไปหาน้อย (priority order) ดังนี้ อันดับที่ 1 มีความสำคัญ > อันดับที่ 2 > อันดับที่ 3 > อันดับที่ 4 ซึ่งในการกำหนดเรียงลำดับความสำคัญจากมากไปหาน้อยของหมู่หรืออะตอมทั้งสิ้นที่เกาะอยู่ที่คาร์บอนให้พิจารณาดังนี้

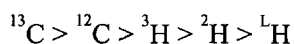
ก. ให้เรียงลำดับความสำคัญของอะตอมทั้งสิ้นที่เกาะอยู่ที่คาร์บอน โดยพิจารณาจากเลขเชิงอะตอม (atomic number) ของอะตอมนั้น ๆ จากมากไปหาน้อย เช่น



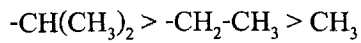
ตัวอย่างเช่น



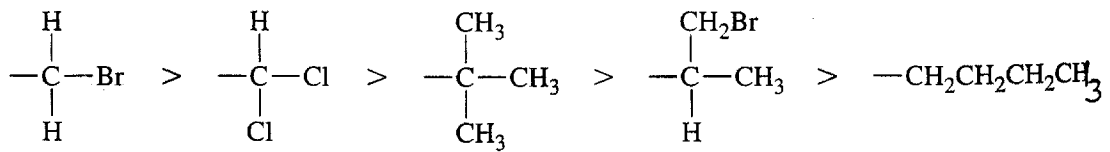
ข. สำหรับอะตอมของธาตุที่มีไอโซโทป (isotopes) เช่น อะตอมของไฮโดรเจนมีไอโซโทปคือ  $^3\text{H}$  ไตรเดียม (tritium) และ  $^2\text{H}$  ดิวทีเรียม (deuterium) ซึ่งอะตอมของธาตุที่มีไอโซโทปนี้จะมีเลขเชิงอะตอมเท่ากัน ดังนั้นให้เรียงลำดับความสำคัญของอะตอมที่มีมวลอะตอม (mass number) จากมากไปหาน้อย เช่น



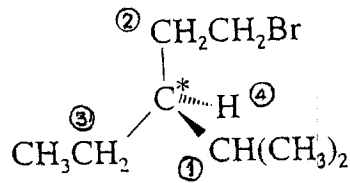
ค. หากอะตอมที่เกาะอยู่กับไครัลคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยหมู่อะตอมก็ให้พิจารณาความสำคัญของอะตอมแรกก่อน เช่น



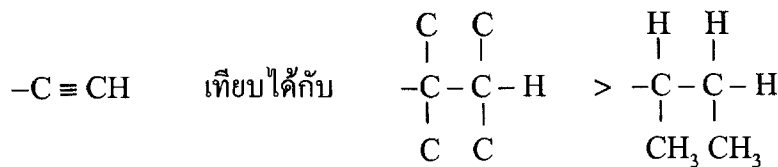
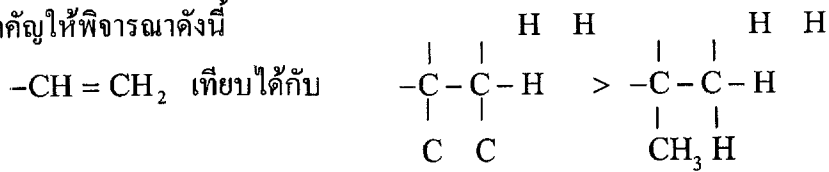
ง. ถ้าอะตอมแรกที่เกาะอยู่กับไครัลคาร์บอนเหมือนกันให้พิจารณาลำดับความสำคัญของอะตอมที่เกาะถัดไป เช่น



ตัวอย่างเช่น

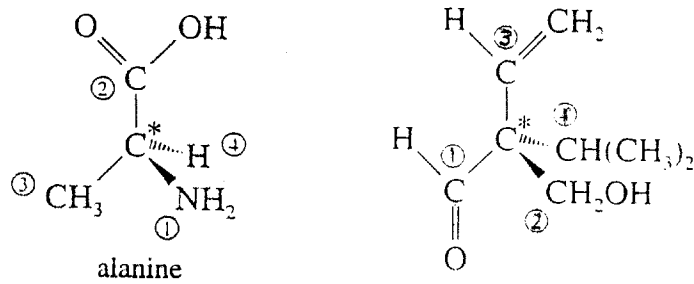


จ. สำหรับหมู่ต่าง ๆ ที่เกาะอยู่กับไครัลคาร์บอนเป็นพันธะคู่หรือพันธะสาม การจัดอันดับความสำคัญให้พิจารณาดังนี้





## ตัวอย่างเช่น



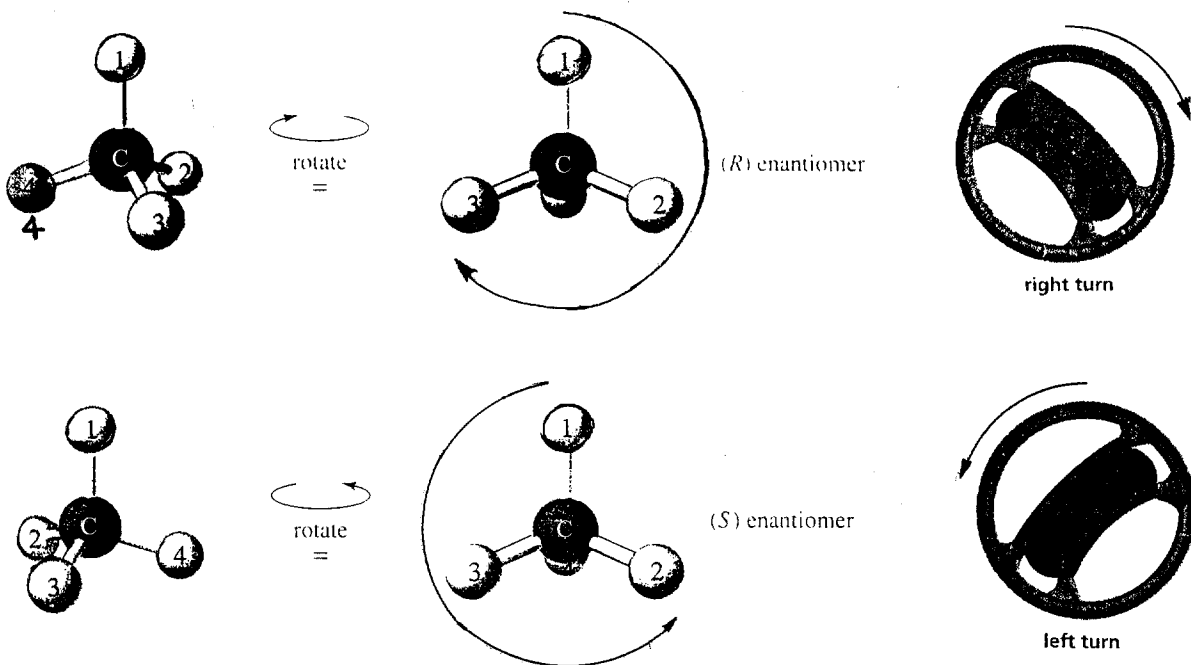
2) เมื่อเลือกอันดับความสำคัญของอะตอมหรือหมู่ต่าง ๆ ได้แล้วให้เขียนโครงสร้างโมเลกุลของไครัลคาร์บอนในรูปสามมิติ (ดังอธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 1.3) หรือใช้โมเดล (model) โดยถือไครัลคาร์บอนเป็นศูนย์กลาง ให้อะตอมหรือหมู่ที่มีอันดับความสำคัญน้อยที่สุดอยู่ไกลตาที่สุดหรืออยู่ด้านหลังสุด จากนั้นให้มองโครงสร้างของโมเลกุลผ่านไครัลคาร์บอนไปยังอะตอมหรือหมู่ที่มีอันดับความสำคัญน้อยที่สุด ให้เขียนลูกศรวนไปตามอันดับความสำคัญของอะตอมหรือหมู่ที่เกาะอยู่กับไครัลคาร์บอนเรียงอันดับจากสำคัญมากที่สุดไปหาอันดับรองลงไป โดยเรียงอันดับ 1, 2 และ 3 วนไปเป็นวงตามลูกศรและให้ชื่อดังนี้

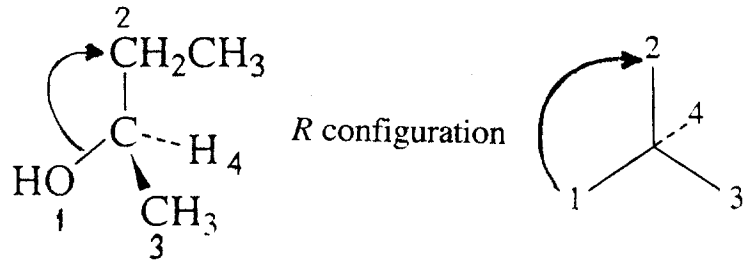
ถ้าวนตามหัวลูกศรแบบตามเข็มนาฬิกา (หรือแบบหมุนพวงมาลัยรถยนต์ไปทางขวา) เรียกว่า **R-คอนฟิกเรชัน**

ถ้าวนตามหัวลูกศรแบบทวนเข็มนาฬิกา (หรือแบบหมุนพวงมาลัยรถยนต์ไปทางซ้าย) เรียกว่า **S-คอนฟิกเรชัน**

ดังแสดงในรูปที่ 9.6

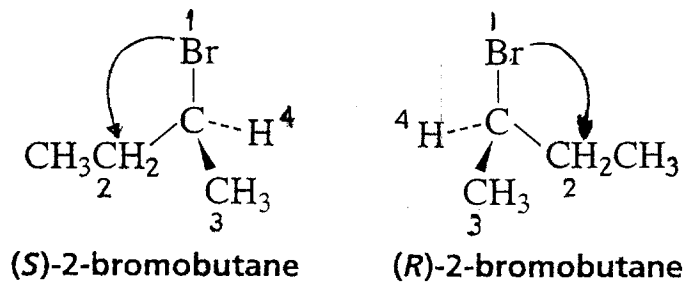
รูปที่ 9.6





ตัวอย่างเช่น

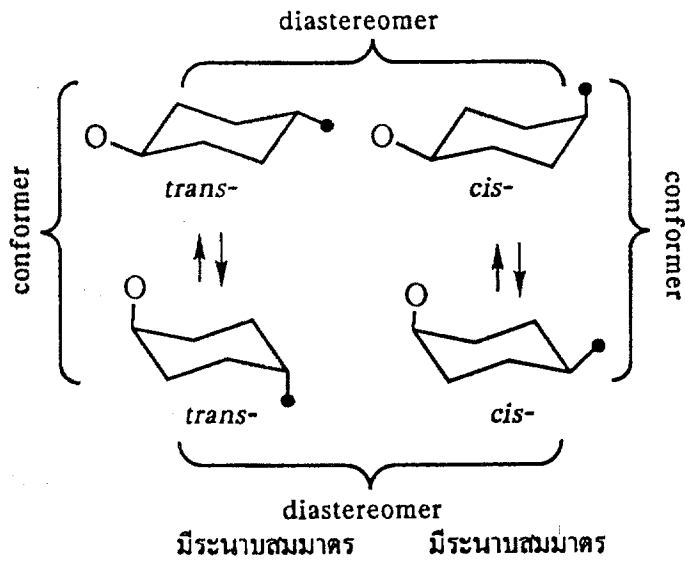
2-โบรโมบิวเทน การเรียกชื่อของกลุ่มไอแนนติโอเมอร์ตามระบบ (R-S) จะมีชื่อเรียกดังนี้



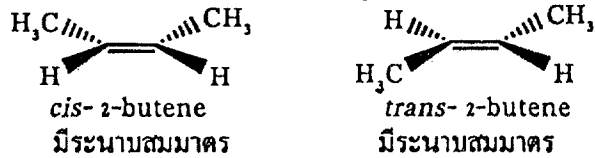
### 9.5.1.3 ไดแอสเตอริโอเมอร์ (Diastereomers)

เป็นสเตอริโอเมอร์ของสารที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่การเรียงตัวของอะตอมหรือหมู่ของอะตอมต่างกัน โดย "ไม่เป็นภาพสะท้อนในกระจกเงากันและซ้อนทับกันไม่สนิท" (non-superimposable) ไม่ใช่สารที่เป็น enantiomer สารที่เป็นไดแอสเตอริโอเมอร์นั้นอาจเป็นได้ทั้งสารที่เป็นวง สารที่มีพันธะคู่หรือมีพันธะเดี่ยว และสารเหล่านั้นอาจมีระนาบสมมาตรหรือไม่ก็ได้ ตัวอย่างเช่น

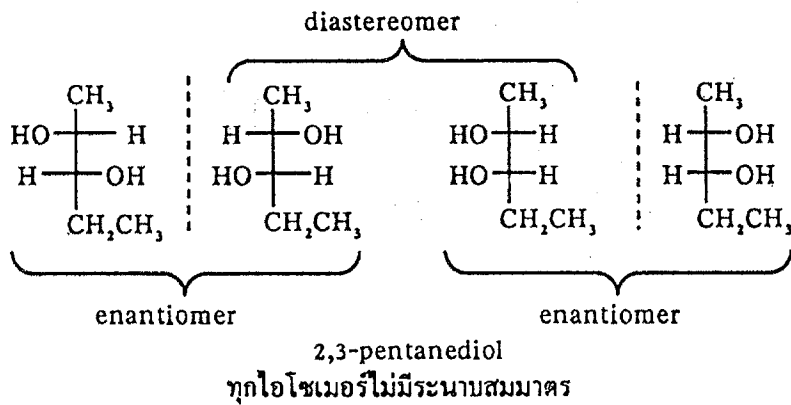
สารที่เป็นวง



สารพันธะคู่



สารที่มีแค่พันธะเดี่ยว



9.5.2 การวัด Optical Activity และค่าการหมุนจำเพาะ (Specific Rotation)

9.5.2.1 ชนิดของ Optical Activity

คุณสมบัติโดยรวมของสารไม่ว่าจะมีความสามารถในการเบี่ยงเบนแสงโพลาไรส์หรือไม่ เรียกว่า "Optical Activity" และสารที่สามารถเบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ได้ ซึ่งเรียกว่ามีสมบัติเป็น Optically active นั้น แบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

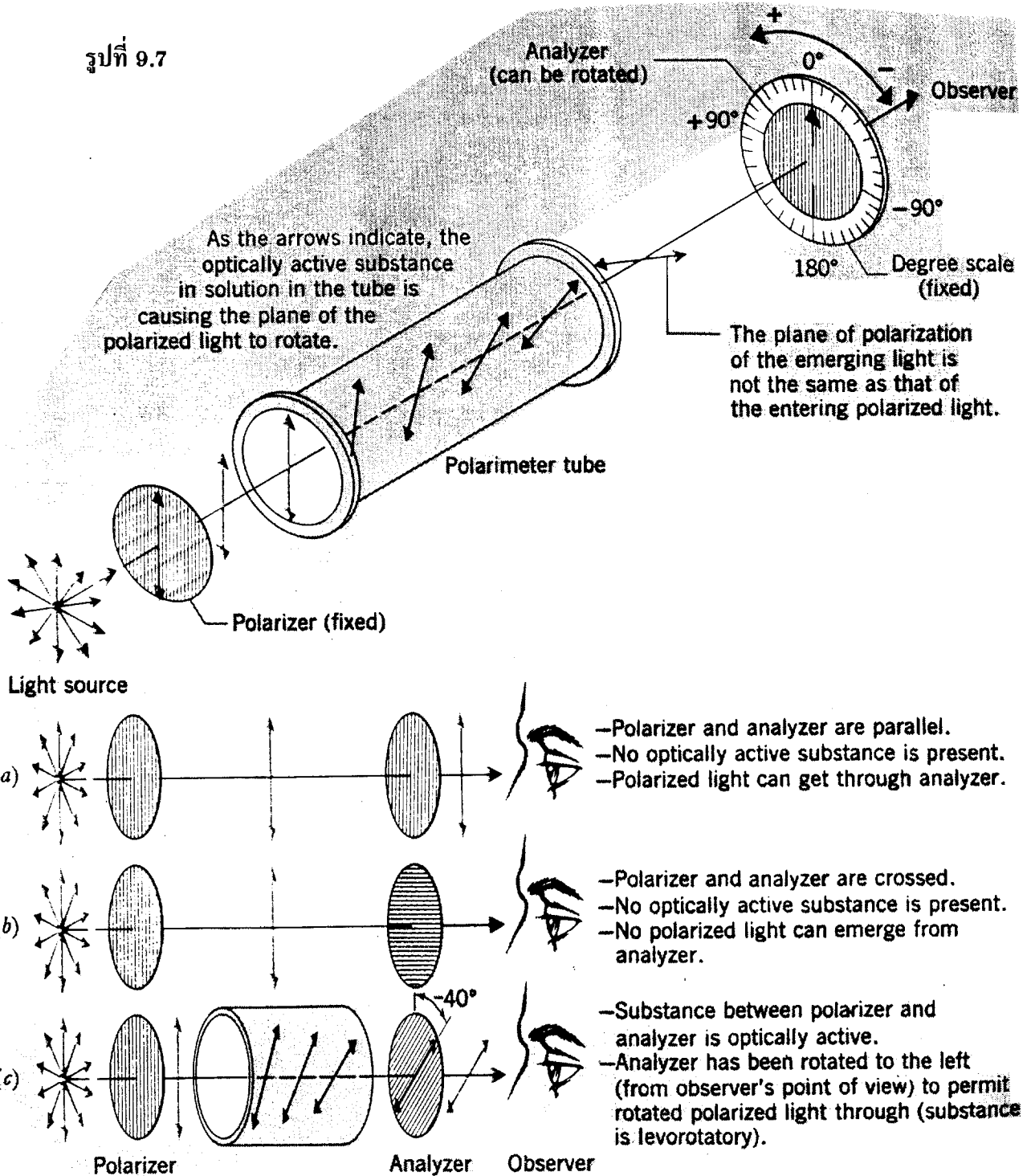
1. เด็กซ์โตรโรเททอรี (Dextrorotatory) เป็นสมบัติของสารที่เบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางขวามือหรือตามเข็มนาฬิกา ใช้สัญลักษณ์ (+) หรือ (d) แทน

2. ลีโวโรเททรี (Levorotatory) เป็นสมบัติของสารที่เบี่ยงเบนระนาบแสงโพลาไรส์ไปทางซ้ายมือหรือทวนเข็มนาฬิกา ใช้สัญลักษณ์ (-) หรือ (l) แทน

9.5.2.2 ค่าการหมุนจำเพาะ (Specific Rotation)

การวัด optical activity ของสารจะใช้เครื่องโพลาไรมิเตอร์ (Polarimeter) ดังแสดงในรูปที่ 9.7

รูปที่ 9.7



เครื่องโพลาริมิเตอร์นี้จะวัดมุมของระนาบแสงโพลาไรส์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อแสงโพลาไรส์ผ่านสารที่เป็น optically active และมุมที่หมุนไปนี้เราเรียกว่า angle of rotation ซึ่งค่าของการหมุนของมุมนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ใช้วัด ระยะทางที่แสงผ่านสาร และอุณหภูมิ สาร optically active ชนิดหนึ่งๆ จะมีค่าคงที่ในการเบี่ยงเบนระนาบของแสงโพลาไรส์ค่านี้เรียกว่า "ค่าการหมุนจำเพาะ" (Specific Rotation) ใช้สัญลักษณ์เป็น  $[\alpha]_D^t$  การเปรียบเทียบกับค่าของ specific rotation ซึ่งมีความสัมพันธ์กับมุมของระนาบแสงโพลาไรส์ที่เบี่ยงเบนไปดังนี้

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{lc}$$

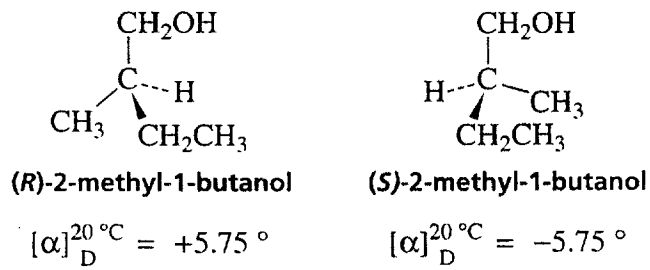
เมื่อ	$[\alpha]$	=	ค่าการหมุนจำเพาะ (specific rotation)
	D	=	ความยาวคลื่นแสงของแสงที่ใช้คือ แสงโซเดียม
	t	=	อุณหภูมิขณะวัด
	$\alpha$	=	ค่ามุมของระนาบแสงโพลาไรส์ที่เบี่ยงเบนไป วัดได้จากเครื่องโพลาริมิเตอร์ มีหน่วยเป็นองศา ( $^{\circ}$ , degree)
	l	=	ระยะทางที่แสงวิ่งผ่านสารหรือความยาวของภาชนะที่บรรจุสารมีหน่วยเป็น decimeters (1 dm=10 cm)
	C	=	ความเข้มข้นของสารมีหน่วยเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร ( $\text{g mL}^{-1}$ )

ตัวอย่าง ความเข้มข้นของสาร (A) ละลายในตัวทำละลายได้ 6.15 กรัม/200 mL ถ้านำสารละลายนี้ใส่ลงในหลอดแก้วโพลาริมิเตอร์ที่ยาว 5 cm เครื่องโพลาริมิเตอร์วัดค่ามุมของแสงโพลาไรส์ที่เบี่ยงเบนไปได้  $+1.2^{\circ}$  จงคำนวณหาค่าการหมุนจำเพาะ  $[\alpha]_D^t$  ของ (A)

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad [\alpha]_D^t &= \frac{\alpha}{lc} \\ \text{แทนค่า} \quad &= \frac{+1.2^{\circ}}{0.5 \times \frac{6.15}{200}} \\ &= +78.05^{\circ} \end{aligned}$$

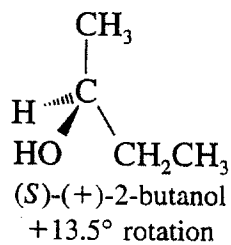
Enantiomer ของ (A) จะมีค่า  $[\alpha]_D^t = -78.05^{\circ}$

สารต่างชนิดกันจะมีค่าของ specific rotation แตกต่างกัน สารที่เป็น optically active บางตัวหมุนระนาบของแสงโพลาไรส์ไปทางขวา เรียกว่า dextrorotatory (+) หรือ (d) และบางตัวหมุนระนาบของแสงโพลาไรส์ไปทางซ้ายเรียกว่า levorotatory (-) หรือ (l) สารที่เป็น enantiomers กันจะมีค่า specific rotation เท่ากันแต่มีเครื่องหมายตรงกันข้าม ตัวอย่างเช่น

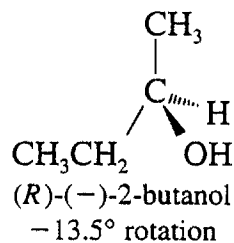


### 9.5.3 สารผสมเรซิมิก (Racemic Mixture)

สารผสมเรซิมิกเป็นสารผสมของสารคู่ที่เป็นอเนนติโอเมอร์ (enantiomers) กัน ผสมกันอย่างละ 50% เท่า ๆ กัน เนื่องจากสารคู่ที่เป็นอเนนติโอเมอร์กันแต่ละไอโซเมอร์จะมีค่าการหมุนจำเพาะเท่ากันแต่มีทิศทาง การหมุนหรือเครื่องหมายตรงกันข้ามกัน เช่น (R)- และ (S)- 2 บิวทานอล- (2-Butanol) มีค่าการหมุนจำเพาะ  $[\alpha]_D^{25} = -13.52^\circ$  และ  $+13.52^\circ$  ตามลำดับนั้น เมื่อนำมาผสมกันโดยมีอัตราส่วนเท่ากัน สารผสมที่ได้จะไม่เกิดการเบี่ยงเบนระนาบของแสงโพลาไรส์ ดังนั้นสารผสมเรซิมิกจึงจัดเป็นสาร optically inactive



and



A racemic mixture contains equal amounts of the two enantiomers.

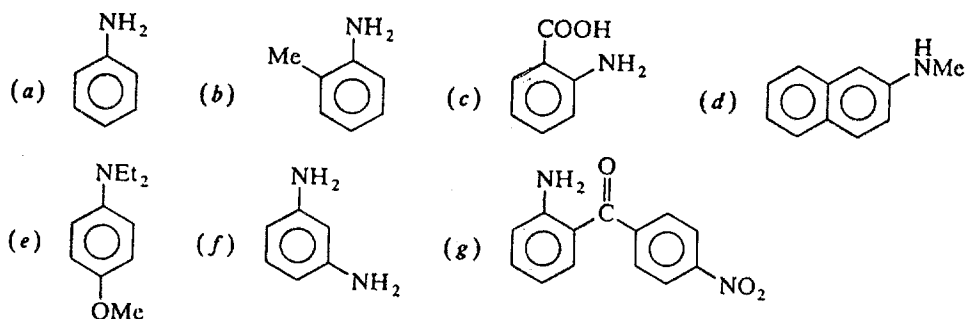
## แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 9

### Amines and Stereochemistry

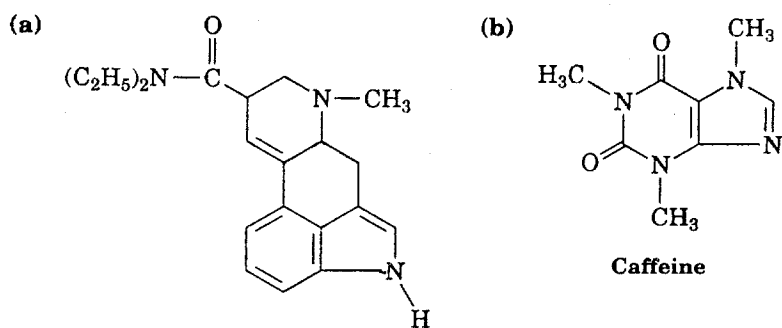
1. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารที่มีชื่อต่อไปนี้

- |  |   |
|--|---|
| (a) Benzylmethanamine                        | (k) Dimethylammonium chloride                 |
| (b) Triisopropylamine                        | (l) 2-Methylimidazole                         |
| (c) <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -methylaniline | (m) 3-Amino-1-propanol                        |
| (d) <i>m</i> -Toluidine                      | (n) Tetrapropylammonium chloride              |
| (e) 2-Methylpyrrole                          | (o) Pyrrolidine                               |
| (f) <i>N</i> -Ethylpiperidine                | (p) <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidine |
| (g) <i>N</i> -Ethylpyridinium bromide        | (q) 4-Methoxyaniline                          |
| (h) 3-Pyridinecarboxylic acid                | (r) Tetramethylammonium hydroxide             |
| (i) Indole                                   | (s) <i>p</i> -Aminobenzoic acid               |
| (j) Acetanilide                              | (t) <i>N</i> -Methylaniline                   |

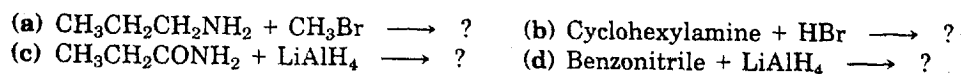
2. จงเรียกชื่อสามัญและชื่อตามระบบ IUPAC ของสารต่อไปนี้



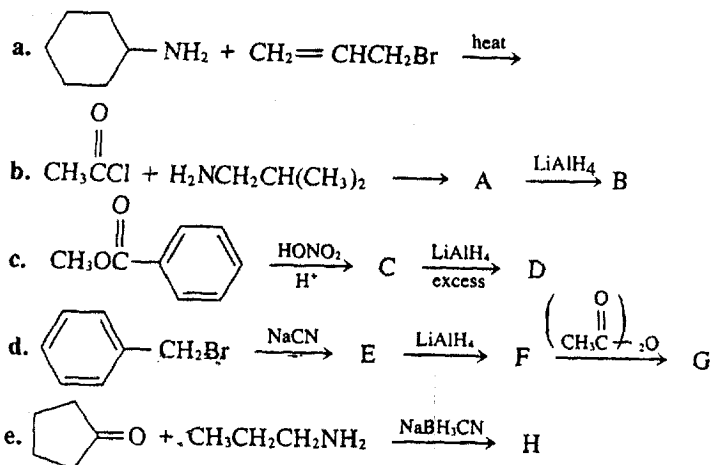
3. จงบอกชนิดของอะมีนในสารต่อไปนี้ว่าเป็นอะมีนชนิดปฐมภูมิ , ทุติยภูมิ หรือตติยภูมิ



4. จงเขียนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



5. จงเขียนโครงสร้างที่ถูกต้องของสารประกอบ A-H ที่ได้จากปฏิกิริยาที่แสดงไว้ในสมการต่อไปนี้



6. จงอธิบายหัวข้อต่อไปนี้ พร้อมด้วยตัวอย่างประกอบ

- |                            |                       |                                |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| (a) Isomers                | (f) Meso compound     | (k) Achiral molecule           |
| (b) Constitutional isomers | (g) Racemic form      | (l) Optical activity           |
| (c) Stereoisomers          | (h) Plane of symmetry | (m) Dextrorotatory             |
| (d) Diastereomers          | (i) Stereocenter      | (n) Retention of configuration |
| (e) Enantiomers            | (j) Chiral molecule   |                                |

7. โมเลกุลต่อไปนี้จะมีหรือไม่มี chiral carbon จงเขียนสูตรแบบสามมิติสำหรับคู่ Enantiomers ของโมเลกุลที่มี chiral carbon

- |                              |                        |
|------------------------------|------------------------|
| (a) 1-chlorobutane           | (e) 1,2-dibromopropane |
| (b) 2-Bromopropane           | (f) 2-butanol          |
| (c) 1-Bromo-2-methyl propane |                        |
| (d) 2-Bromo-2-methyl propane |                        |

8. จงเรียกชื่อของคู่อิแนนติโอเมอร์ตามระบบ (R-S) ของสารต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนโครงสร้างแสดงสเตอริโอเมอร์ของคู่อิแนนติโอเมอร์แบบสามมิติมาด้วย

- (a) 1-bromo-1-chloroethane  
 (b) 2-butanol  
 (c) 2,3-dibromobutane