บทที่ 12
อัลดีไฮด์และคีโตน

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. อธิบายความหมายของคำว่าสารประกอบคาร์บอนิลได้
2. เรียกชื่ออัลดีไฮด์และคีโตนได้ทุกระบบ
3. เปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของอัลดีไฮด์และคีโตนได้
4. เปรียบเทียบวิธีการเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนที่คล้ายคลึงกันและแตกต่างกันได้
5. ยกตัวอย่างปฏิกิริยาประเภทใหญ่ ๆ ของอัลดีไฮด์และคีโตน คือปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C=O ปฏิกิริยาที่ α-ไฮโดรเจน ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงอะโรเมติก ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน
6. แสดงกลไกปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C=O กรณีที่มีภาวะเป็นกลางหรือเบส และกรณีที่มีภาวะเป็นกรดได้
7. เปรียบเทียบความว่องไวของอัลดีไฮด์และคีโตนต่าง ๆ ที่มีต่อปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ พร้อมทั้งอธิบายเหตุผลได้
8. อธิบายปฏิกิริยา Aldol condensation และ Crossed Aldol condensation พร้อมทั้งเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้
9. เปรียบเทียบปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างอัลดีไฮด์และคีโตนได้
10. อธิบายปฏิกิริยา Canizzaro reaction พร้อมทั้งเขียนกลไกของปฏิกิริยาและยกตัวอย่างได้
11. แสดงผลิตผลของปฏิกิริยาการแทนที่ α-ไฮโดรเจนด้วยเฮโลเจนในคีโตนได้
12. เขียนสมการแสดงผลิตผลที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลดีไฮด์หรือคีโตนกับรีเอเจนต์ต่าง ๆ ได้
13. เตรียมสารประกอบต่าง ๆ จากอัลดีไฮด์และคีโตนได้
14. บอกวิธีทดสอบความแตกต่างของอัลดีไฮด์และคีโตนได้โดยใช้ปฏิกิริยาทางเคมีได้

อัลดีไฮด์ (Aldehyde) และคีโตน (ketone) เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอนีล (carbonyl group) $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล สูตรทั่วไปของอัลดีไฮด์และคีโตนเป็นดังนี้

Aldehyde

Ketone

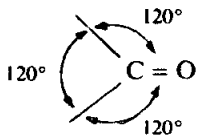
R และ R′ อาจจะเป็นหมู่อัลคิลหรือเอริลก็ได้ ถ้าเป็นหมู่อัลคิลก็เป็นอะลิเฟติกอัลดีไฮด์หรือคีโตน แต่ถ้าเป็นหมู่เอริลก็เป็นอะโรเมติกอัลดีไฮด์หรือคีโตน

ทั้งอัลดีไฮด์และคีโตนนี้อาจจะเรียกว่าสารประกอบคาร์บอนีล (carbonyl compounds) เพราะต่างก็มีหมู่คาร์บอนีลในโมเลกุล ดังนั้นคุณสมบัติส่วนใหญ่จะคล้ายคลึงกัน ที่ต่างกันก็คือ อัลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ง่าย ส่วนคีโตนถูกออกซิไดส์ยาก และอัลดีไฮด์มักจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา nucleophilic addition มากกว่าคีโตน

โครงสร้างของหมู่คาร์บอนีลเป็นดังนี้

คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลจะเป็น sp^2-ไฮบริไดซ์คาร์บอนอะตอม ซึ่งทั้ง 3 ออร์บิตอล ทำมุม 120° จะมี p-ออร์บิตอลที่ไม่ได้ไฮบริไดซ์เหลืออยู่ 1 ออร์บิตอลในระนาบตั้งฉากกับระนาบของ sp^2-ออร์บิตอล ซึ่งจะเข้าเหลื่อมซ้อนกับ p- ออร์บิตอลของออกซิเจนเกิดพันธะไพขึ้น ดูหัวข้อที่ 1.7.2.2 โครงสร้างเป็นรูป trigonal coplanar

ความยาวพันธะ C = O 1.22 Å ซึ่งสั้นกว่าของ C = C (1.34 Å)



พันธะคู่ C = O ประกอบด้วยอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่างกัน พันธะ C = O จึงเป็นพันธะชนิดมีขั้ว $\overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{O}$

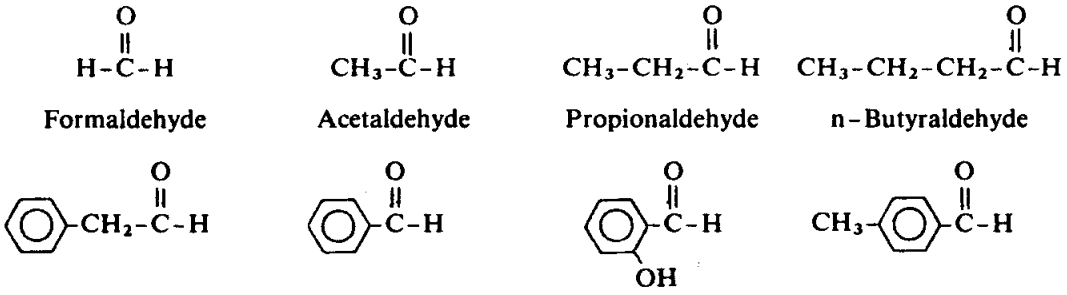
12.1 การเรียกชื่อ

การเรียกชื่ออัลดีไฮด์และคีโตนมี 2 ระบบดังนี้

1. ระบบชื่อสามัญ

1.1 อัลดีไฮด์ การเรียกชื่ออัลดีไฮด์ที่มีคาร์บอนไม่มากนักตามระบบชื่อสามัญนี้ดัดแปลงมาจากชื่อของกรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน โดยตัดคำว่า -ic acid ออก แล้วเติมคำว่า -aldehyde เข้าไป เช่น HCOOH คือ Formic acid ดังนั้น HCHO เรียกว่า formaldehyde CH_3COOH คือ acetic acid CH_3CHO เรียกว่า acetaldehyde เหล่านี้เป็นต้น

ตัวอย่าง

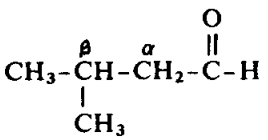


Formaldehyde | Acetaldehyde | Propionaldehyde | n-Butyraldehyde

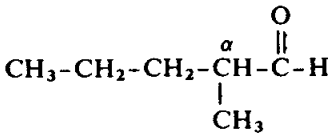
Phenylacetaldehyde | Benzaldehyde | Salicylaldehyde (o-hydroxybenzaldehyde) | p-Tolualdehyde

การกำหนดตำแหน่งในการเรียกชื่อระบบชื่อสามัญนี้ใช้อักษรกรีก α, β, γ กำหนดตำแหน่งโดยที่คาร์บอนที่ถัดจากหมู่คาร์บอนีลเป็น α และเรียงถัดกันไปตามลำดับ

ตัวอย่าง



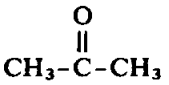
β-Methylbutyraldehyde



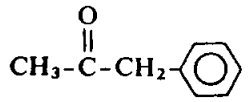
α-Methylvaleraldehyde

1.2 **คีโตน** โดยเรียกชื่อหมู่อัลคิลหรือเอริลที่เกาะอยู่ที่หมู่คาร์บอนิลแล้วลงท้ายด้วยคำว่า ketone

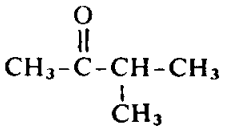
ตัวอย่าง



Dimethyl ketone
(acetone)

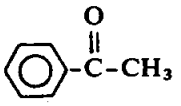


Benzyl methyl ketone

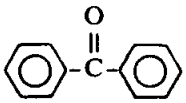


Methyl isopropyl ketone

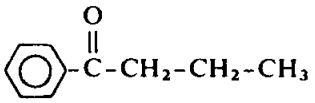
คีโตนที่มีโครงสร้างเป็น $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ (หรือ -Ar) มักจะเรียกคำลงท้ายว่า -phenone ส่วนคำนำหน้านั้นดัดแปลงมาจากชื่อของกรดคาร์บอกซิลิก



Acetophenone



Benzophenone

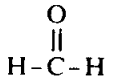


n-Butyrophenone

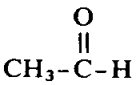
2. **ระบบ** IUPAC

2.1 **อัลดีไฮด์** เลือกโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีหมู่อัลดีไฮด์ (aldehyde group) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ อยู่ด้วยเป็นโซ่หลัก อ่านชื่อไฮโดรคาร์บอนของโซ่หลักนั้นโดยตัดคำลงท้าย -e ออก เปลี่ยนเป็น -al กำหนดให้คาร์บอนของหมู่อัลดีไฮด์ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ เป็นคาร์บอนตัวที่ 1 แต่ในการเรียกชื่อไม่ต้องบอกตำแหน่งของหมู่อัลดีไฮด์

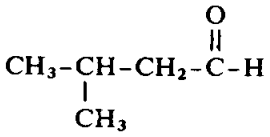
ตัวอย่าง



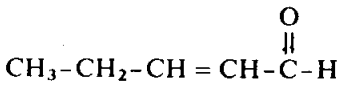
Methanal



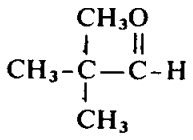
Ethanal



3-Methylbutanal



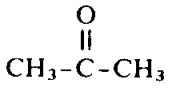
2-Pentenal



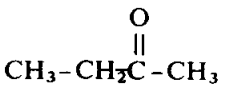
2, 2-Dimethylpropanal

2.2 **คีโตน** เลือกโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวที่สุดที่มีหมู่คีโต (keto group) $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ อยู่ด้วยเป็นโซ่หลัก อ่านชื่อไฮโดรคาร์บอนโซ่หลักนั้นโดยตัดคำลงท้าย -e ออกเปลี่ยนเป็น -one กำหนดตำแหน่งของคาร์บอนในโซ่หลักโดยให้คาร์บอนของหมู่คีโตนเป็นตัวเลขน้อย ๆ

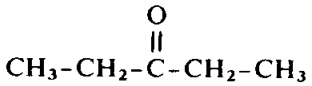
ตัวอย่าง



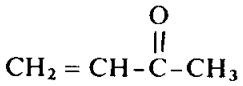
Propanone



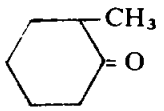
Butanone



3-Pentanone



3-Buten-2-one



2-Methylcyclohexanone

12.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอัลดีไฮด์และคีโตน

อัลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิล $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ ซึ่งมีความมีขั้ว ดังนั้นอัลดีไฮด์และคีโตนจึงเป็นสารประกอบชนิดมีขั้วซึ่งทำให้มีจุดเดือดสูงกว่าสารประกอบชนิดไม่มีขั้วที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน อัลดีไฮด์และคีโตนไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลจึงมีจุดเดือดต่ำกว่าสารประกอบที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ เมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน

อัลดีไฮด์และคีโตนที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำ ๆ มักจะละลายในน้ำเพราะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ เช่น พวกที่มีคาร์บอนไม่เกิน 5 ตัว แต่ถ้ามีคาร์บอนมากกว่านี้จะไม่ค่อยละลายในน้ำได้ดี อย่างไรก็ตามอัลดีไฮด์และคีโตนละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์

ตารางที่ 12.1

ค่าคงที่ทางกายภาพของอัลดีไฮด์และคีโตน

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C
Formaldehyde	HCHO	-92	-21
Acetaldehyde	CH_3CHO	-121	21
Propionaldehyde	CH_3CH_2CHO	-81	49
Butyraldehyde	$CH_3(CH_2)_2CHO$	-99	76
Valeraldehyde	$CH_3(CH_2)_3CHO$	-92	103
Hexanal	$CH_3(CH_2)_4CHO$	-56	128
Benzaldehyde	C_6H_5CHO	-26	178
Salicylaldehyde	(o-)$HO-C_6H_4-CHO$	2	197
Acetone	CH_3COCH_3	-95	56
2-Butanone	$CH_3CH_2COCH_3$	-86	80
2-Pentanone	$CH_3(CH_2)_2COCH_3$	-78	102
3-Pentanone	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-40	102
Acetophenone	$C_6H_5COCH_3$	21	218
Benzophenone	$C_6H_5COC_6H_5$	48	305

ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) เป็นอัลดีไฮด์ตัวแรกในอนุกรมอัลดีไฮด์ มีสถานะเป็นก๊าซ ละลายในน้ำได้ดี สารละลาย 40% ฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเรียกว่า ฟอร์มาลิน (formalin)

อะซิโตน (acetone) เป็นคีโตนตัวแรกในอนุกรมคีโตน มีสถานะเป็นของเหลว ใช้เป็นตัวทำละลายที่ดีในปฏิกิริยาต่าง ๆ

12.3 การเตรียมอัลดีไฮด์

1. เตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1.1 ออกซิไดส์ 1° แอลกอฮอล์ 1° แอลกอฮอล์ถูกออกซิไดส์ได้อัลดีไฮด์ โดยควบคุมภาวะที่ใช้ให้ออกซิไดส์ได้อัลดีไฮด์เท่านั้น ทั้งนี้เพราะอัลดีไฮด์อาจจะถูกออกซิไดส์ต่อไปได้กรดคาร์บอกซิลิกได้ง่าย ตัวออกซิไดส์ได้แก่

1. $Cu°$, 250-300°
2. $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, อุ่น
3. Cr_2O_3, CH_3COOH, อุ่น
4. CrO_3 - pyridine

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{อุ่น}]{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H$$

1° Alcohol — Aldehyde

ตัวอย่าง

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{อุ่น}]{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H$$

1-Propanol — Propanal

1.2 ออกซิไดส์เมธิลเบนซีน ถ้าออกซิไดส์เมธิลเบนซีนด้วยตัวออกซิไดส์ที่แรงจะได้ benzoic acid อย่างไรก็ดีสามารถออกซิไดส์เมธิลเบนซีนให้ได้ benzaldehyde โดยให้ตัวเข้าทำปฏิกิริยาไปเปลี่ยนหมู่ $-CH_3$ ไปเป็นอินเตอร์มิเดียตที่ถูกออกซิไดส์ยาก ดังนี้

$$Ar\text{-}CH_3 + CrO_3 + CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 \rightarrow Ar\text{-}CH(O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3)_2 \xrightarrow{H_3O^+/H_2O} Ar\text{-}CHO$$

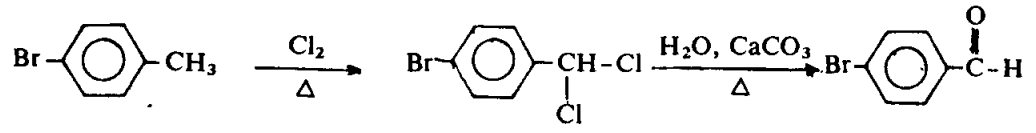
Methylbenzene — Acetic anhydride — Diacetate — Benzaldehyde

หรืออาจจะใช้อีกวิธีคือ

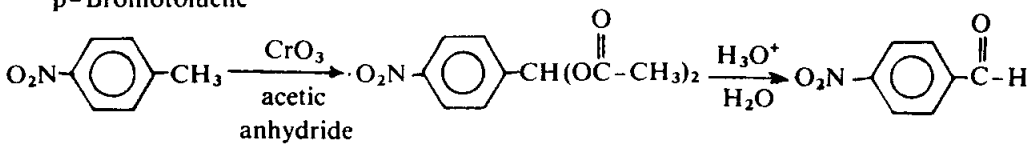
$$Ar\text{-}CH_3 \xrightarrow[\Delta \text{ หรือแสง}]{Cl_2} Ar\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}Cl \xrightarrow[\Delta]{H_2O,\ CaCO_3} \left[Ar\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}OH\right] \rightleftharpoons Ar\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H + H_2O$$

ไม่เสถียร — Benzaldehyde

ตัวอย่าง

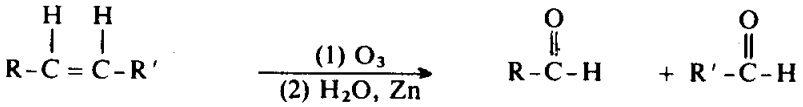


p-Bromotoluene p-Bromobenzaldehyde



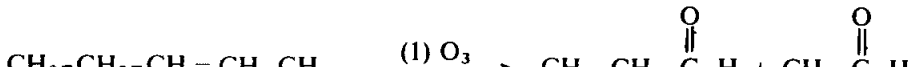
p-Nitrotoluene Diacetate p-Nitrobenzaldehyde

1.3 **การแตกหักพันธะคู่ของอัลคีนด้วยโอโซน** (Ozonolysis) อัลคีนบางตัวเมื่อแตกหักพันธะคู่ด้วยโอโซนจะได้อัลดีไฮด์ ดูปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1



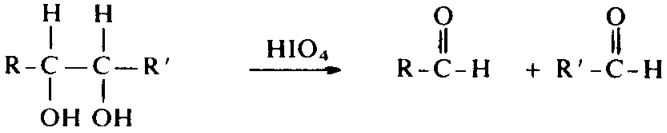
Alkene Aldehyde Aldehyde

ตัวอย่าง



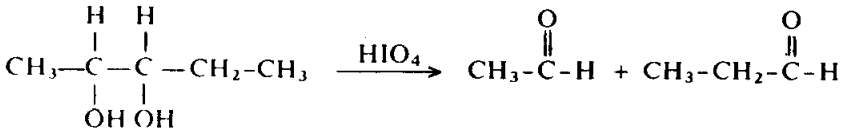
2-Pentene Propanal Acetaldehyde

1.4 **ออกซิไดส์** 1, 2-glycol **ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก**



1, 2-Glycol Aldehyde Aldehyde

ตัวอย่าง



2, 3-Pentanediol Acetaldehyde Propanal

2. เตรียมจากปฏิกิริยารีดักชัน

2.1 โดยการรีดิวส์แอซิดคลอไรด์ (acid chloride) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกด้วยไฮโดรเจนและโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Pd โดยมีซัลเฟอร์ (S) หรือแบเรียมซัลเฟตอยู่ด้วยจะได้อัลดีไฮด์ ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Rosenmund reduction เป็นวิธีที่เตรียมได้ทั้งอะลิเฟติกและอะโรเมติกอัลดีไฮด์

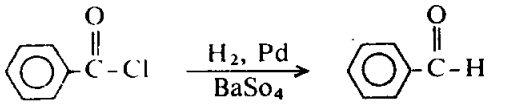
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[BaSO_4]{H_2,\ Pd} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Aliphatic aldehyde

$$Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[BaSO_4]{H_2,\ Pd} Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Aromatic aldehyde

ตัวอย่าง



Benzoyl chloride — Benzaldehyde

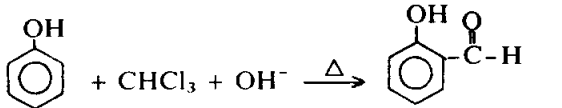
2.2 โดยการรีดิวส์แอซิดคลอไรด์ด้วย tri-t-butoxyaluminum hydride คือ $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$ หรือเขียนเป็น $LiAlH(Bu\text{-}t)_3$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{LiAlH(Bu\text{-}t)_3} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{LiAlH(Bu\text{-}t)_3} Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

เป็นวิธีที่เตรียมได้ทั้งอะลิเฟติกและอะโรเมติกอัลดีไฮด์

3. Reimer-Tiemann reaction เป็นวิธีเตรียม salicylaldehyde โดยให้ฟีนอลทำปฏิกิริยากับคลอโรฟอร์มในสารละลายที่เป็นด่าง



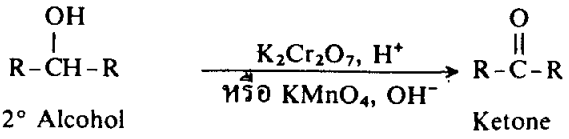
Phenol — Salicylaldehyde

กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 10.5 ข้อที่ 7

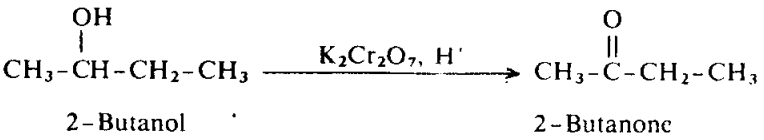
12.4 การเตรียมคีโตน

1. เตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

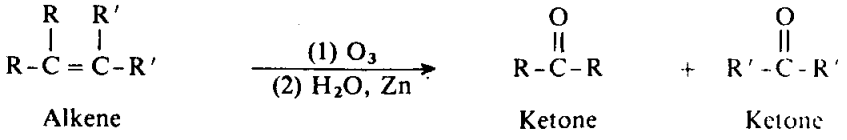
1.1 ออกซิไดส์ 2° แอลกอฮอล์ ถ้าออกซิไดส์ 2° แอลกอฮอล์ด้วยสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ ในกรด หรือ $KMnO_4$ ในด่างที่ร้อน หรือ CrO_3 ในกรดอะซิติกและอุ่นหรือ Cu°, 200-300°



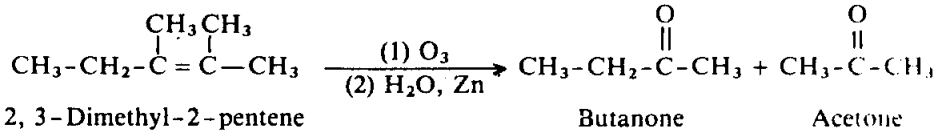
ตัวอย่าง



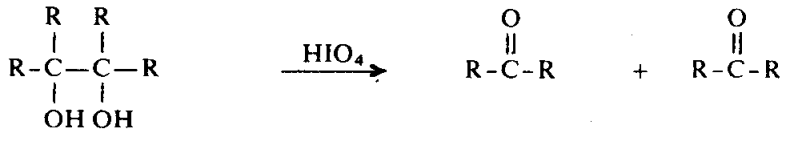
1.2 การแตกหักพันธะคู่ของอัลคีนด้วยโอโซน (Ozonolysis) อัลคีนบางตัวเมื่อแตกหักพันธะคู่ด้วยโอโซนจะได้คีโตน ดูปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1



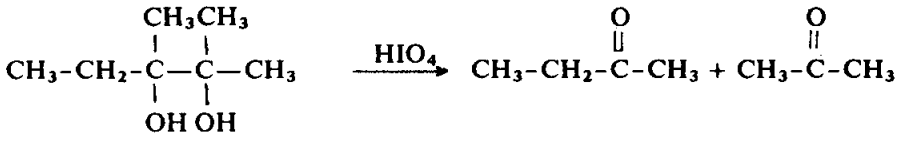
ตัวอย่าง



1.3 ออกซิไดส์ 1, 2-glycol ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก



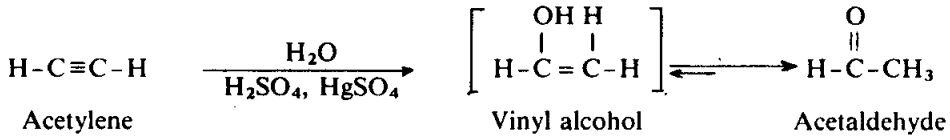
ตัวอย่าง



2, 3-Dimethylpentane-2, 3-diol Butanone Acetone

2. เตรียมจากอัลไคน์ ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำแก่อัลไคน์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา acid-catalyzed hydration) จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

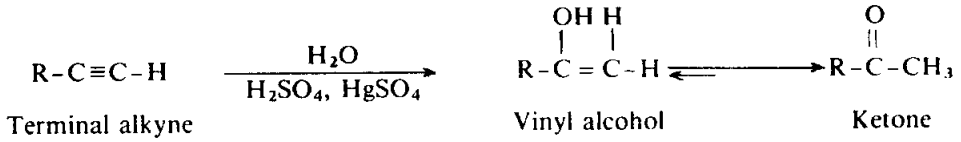
ถ้าใช้อะเซทิลีนจะได้ผลิตผลเป็นอัลดีไฮด์



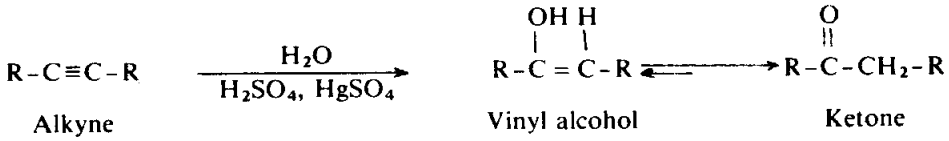
Acetylene Vinyl alcohol Acetaldehyde

ไม่เสถียร

แต่ถ้าใช้อัลไคน์ตัวอื่น ๆ จะได้ผลิตผลเป็นคีโตน



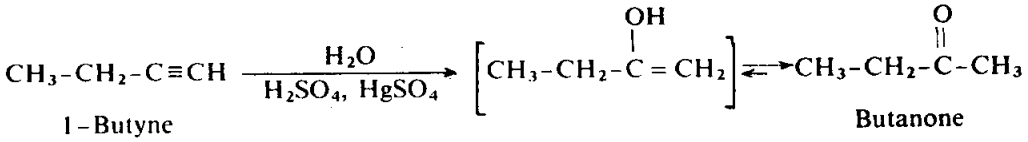
Terminal alkyne Vinyl alcohol Ketone



Alkyne Vinyl alcohol Ketone

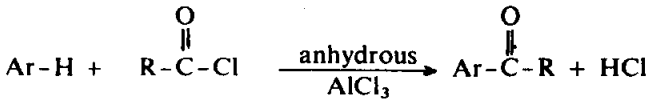
ปฏิกิริยาเป็น Markovnikov addition ดูหัวข้อที่ 6.5 ข้อที่ 3.4

ตัวอย่าง

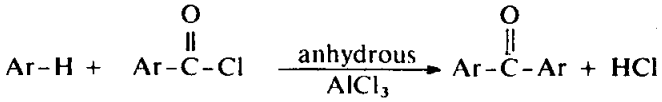


1-Butyne Butanone

3. **เตรียมจากปฏิกิริยา** Friedel-Crafts acylation โดยให้สารประกอบอะโรเมติกทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์ โดยมีอะลูมินัมไตรคลอไรด์ที่ปราศจากน้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้อะโรเมติกคีโตน



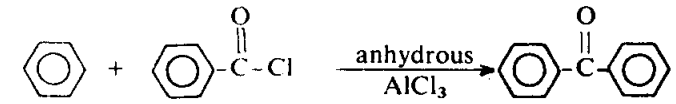
Acid chloride



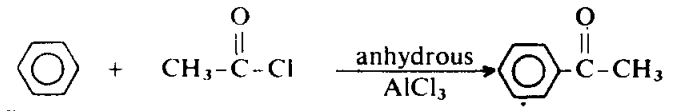
Acid chloride

กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.5

ตัวอย่าง

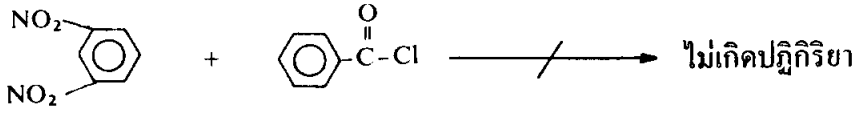


Benzene Benzoyl chloride Benzophenone

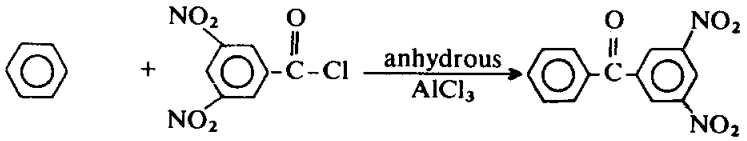


Benzene Acetyl chloride Acetophenone

สารประกอบอะโรเมติกที่มี deactivating meta director อยู่ที่วงเบนซีนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้



ถ้าต้องการเตรียม 3, 5-Dinitrobenzophenone ก็ต้องใช้เบนซีนทำปฏิกิริยากับ 3, 5-dinitrobenzoyl chloride



Benzene 3, 5-Dinitrobenzoyl chloride 3, 5-Dinitrobenzophenone

4. เตรียมจากสารประกอบออร์กาโนแคดเมียม สารประกอบออร์กาโนแคดเมียม (organocadmium compounds) ใช้เตรียมได้ทั้งอะลิเฟติกและอะโรเมติกคีโตน

สารประกอบออร์กาโนแคดเมียมเตรียมได้จากกรินยาร์ดรีเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับแคดเมียมคลอไรด์ที่แห้ง

$$RMgX + CdCl_2 \xrightarrow{ether} R_2Cd + 2\,MgXCl$$

Grignard reagent — Cadmium chloride — Dialkyl cadmium

ในปฏิกิริยานี้ R- จะต้องเป็น 1° อัลคิลหรือเอริลเท่านั้น

แล้วให้ไดอัลคิลแคดเมียมนี้ทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์จะได้คีโตน

$$R_2Cd + 2\,R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{ether} \xrightarrow[H_2O]{H^+} 2\,R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

Dialkyl cadmium — acid chloride — Ketone

ตัวอย่าง

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-MgBr + CdCl_2 \xrightarrow{ether} (CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-)_2Cd \xrightarrow{2CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl} \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$$

Isopropylmagnesium bromide

2-Methyl-3-pentanone

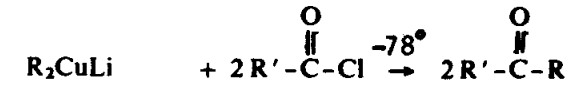
5. เตรียมจากลิเธียมไดอัลคิลคอปเปอร์ โดยให้ลิเธียมไดอัลคิลคอปเปอร์ทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่ำ -78° ในอีเธอร์จะได้คีโตน

ลิเธียมไดอัลคิลคอปเปอร์เตรียมได้ดังนี้

$$2\,R-X + 2Li \xrightarrow[ether]{dry} 2\,R-Li \xrightarrow{CuI} R_2CuLi$$

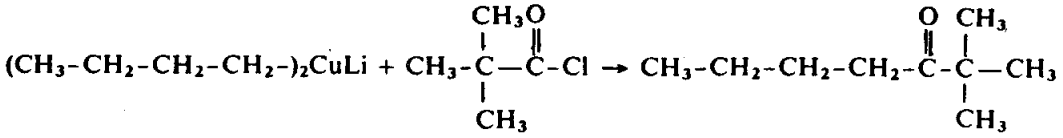
1°, 2° หรือ 3° Alkyl halide — Alkyllithium — Lithium dialkylcopper

แล้วให้ทำปฏิกิริยากับแอซิดคลอไรด์



Lithium dialkylcopper Acid chloride

ตัวอย่าง



Lithium di-n-butylcopper 2, 2-Dimethyl-propanoyl chloride 2, 2-Dimethyl-3-heptanone

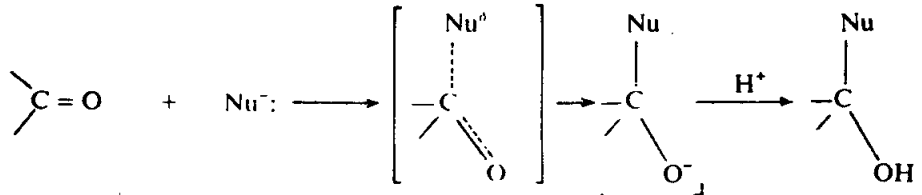
12.5 ปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

ปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตนจัดออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ คือ ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C = O ปฏิกิริยาที่ α- ไฮโดรเจน ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงอะโรเมติก ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

1. **ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่** C = O (Nucleophilic addition reaction to the carbon-oxygen double bond)

ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C = O กลไกเกิดขึ้นได้ 2 แบบแล้วแต่ภาวะที่ใช้คือ

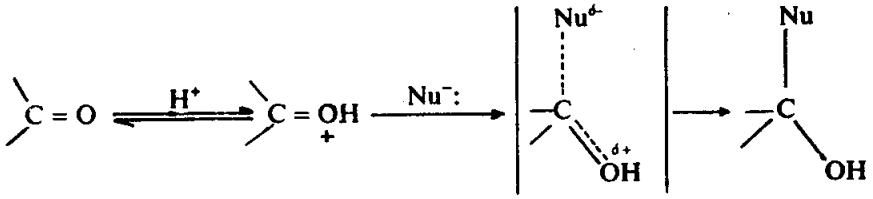
กรณีที่ภาวะเป็นกลางหรือเป็นเบส นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีล คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลจะเริ่มเปลี่ยนเป็นเตตระฮีดรอนที่สภาวะทรานสิชัน



Aldehyde หรือ Ketone (Trigonal) Transition state ประจุลบที่ออกซิเจน (Tetrahedral)

จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาขั้นแรกเป็นขั้นที่มีการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าไปพันธะคู่ C = O ได้อินเตอร์มิเดียตที่ออกซิเจนมีประจุลบคล้ายออกซิเจนของแอลคอกไซด์ไอออน ซึ่งในขั้นต่อมาจะมีผลต่อโปรตอนเกิดเป็นผลิตผลขึ้น

กรณีที่ภาวะเป็นกรด กรดจะให้โปรตอนแก่ออกซิเจนของหมู่คาร์บอนีลได้สารประกอบคาร์บอนีลชนิด protonated ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์เกิดผลิตผลที่มีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอนเช่นกัน



Aldehyde หรือ Ketone
(Trigonal)

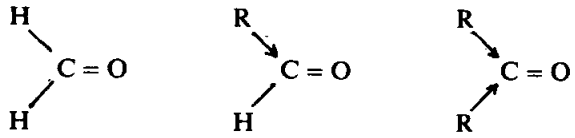
Product
(Tetrahedral)

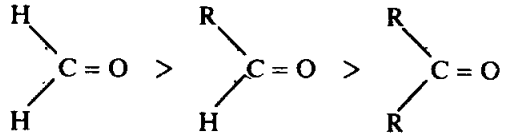
ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C = O ของอัลดีไฮด์และคีโตนนั้น พวกอัลดีไฮด์จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าคีโตน อัลดีไฮด์และคีโตนที่หมู่อัลคิลมีความเกะกะน้อยจะว่องไวกว่าที่หมู่อัลคิลมีความเกะกะมาก พวกไซคลิกคีโตนจะมีความว่องไวมากกว่าพวกคีโตนที่เป็นโซ่เปิด พวกอะลิเฟติกอัลดีไฮด์และคีโตนจะมีความว่องไวกว่าพวกอะโรเมติกอัลดีไฮด์และคีโตน ทั้งนี้เนื่องด้วยผลของ steric effect และ electronic factors ซึ่งอธิบายได้ดังนี้

ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาขั้นที่นิวคลีโอไฟล์เข้าไปเกาะที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลนั้นจะต้องมีการเปลี่ยนมุมพันธะของคาร์บอนนั้นจากมุม 120° ของ trigonal coplanar เป็นมุม 109.5° ของเตตระฮีดรอน คือเปลี่ยนจาก sp^2- คาร์บอนเป็น sp^3- คาร์บอน ซึ่งการเกิดการเปลี่ยนแปลงนี้จะต้องมีการผลักหมู่อัลคิลให้เข้าใกล้กัน ดังนั้นถ้าหมู่อัลคิลมีขนาดใหญ่ย่อมถูกผลักได้ยากกว่าหมู่ขนาดเล็กหรือไฮโดรเจน การที่เป็นดังนี้ก็คือ ผลของ steric effect นั่นเอง นั่นคือพวกอัลดีไฮด์ย่อมว่องไวกว่าพวกคีโตน พวกที่มีหมู่อัลคิลที่มีความเกะกะน้อยจะว่องไวกว่าพวกที่มีความเกะกะมาก ทำนองเดียวกันพวกไซคลิกคีโตนจะว่องไวกว่าคีโตนที่เป็นโซ่เปิด

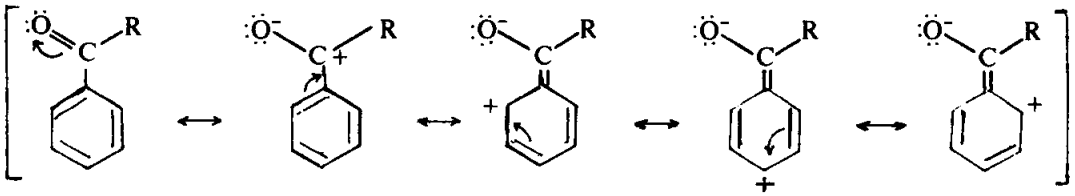
สำหรับผลของ electronic factors อธิบายได้ดังนี้คือ คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลมีประจุบวกเล็กน้อย ซึ่งที่คาร์บอนนี้นิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปเกาะ ดังนั้นถ้ามีหมู่อัลคิลซึ่งเป็นหมู่อะตอม

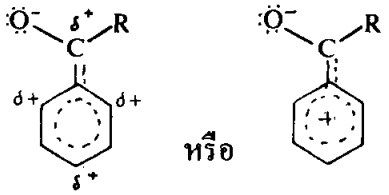
ที่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่คาร์บอนนี้จะลดความเป็นประจุบวกของคาร์บอน ทำให้นิวคลีโอไฟล์เข้าไปเกาะยากขึ้น ซึ่งเปรียบเทียบได้ดังนี้



จะเห็นได้ว่าความว่องไวของ  ตามลำดับ

กรณีที่ต้องการเปรียบเทียบพวกอะลิเฟติกและอะโรเมติกนั้น จะเห็นได้ว่าเมื่อดูโครงสร้างของอะโรเมติกอัลดีไฮด์หรือคีโตนซึ่งมีหมู่ -C(=O)-H หรือ -C(=O)-R เกาะอยู่ที่วงเบนซีน หมู่อะตอมทั้งสองที่เป็นหมู่อะตอมที่ดึงอิเล็กตรอนจากวงเบนซีน สามารถเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ดังนี้



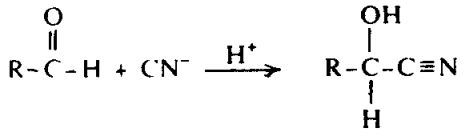
 หรือ เป็นโรเซแนนซ์ไฮบริด

โครงสร้างเรโซแนนซ์เหล่านี้จะทำให้คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลมีความว่องไวลดน้อยลง นิวคลีโอไฟล์เข้าไปเกาะยากขึ้นจึงทำให้พวกอะโรเมติกมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าพวกอะลิเฟติก

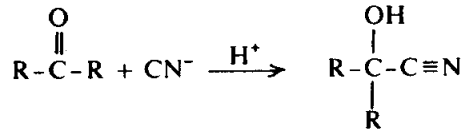
ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์ต่าง ๆ มีดังนี้

1.1 การเพิ่มไฮโดรเจนไซยาไนด์ อัลดีไฮด์และส่วนใหญ่ของคีโตนเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายของโซเดียมไซยาไนด์ ในน้ำแล้วค่อย ๆ เติมกรดแร่ลงไปจะได้ไซยาโนไฮดริน

คีโตนที่มีหมู่อัลอิลที่มีความเกะกะมากจะไม่เกิดปฏิกิริยานี้

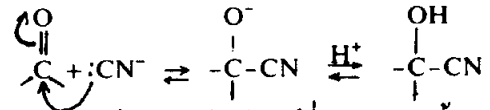


Aldehyde — Cyanohydrin (α-cyanoalcohol)



Ketone — Cyanohydrin

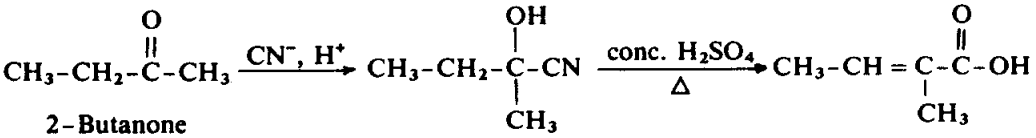
กลไกของปฏิกิริยาเกิดดังนี้



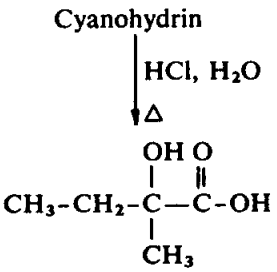
ไซยาไนด์ไอออน (CN^-) เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรง ดังนั้นจะเข้าไปเกาะที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลได้ทันที ได้อินเตอร์มิเดียตที่มีประจุลบที่ออกซิเจนซึ่งจะดึงโปรตอนทันทีเกิดผลิตผลขึ้น

ไซยาโนไฮดรินเป็นสารประกอบที่มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอื่น ๆ ต่อไป

ตัวอย่าง

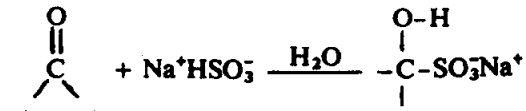


2-Butanone — Cyanohydrin — 2-Methyl-2-butenoic acid (α, β-unsaturated acid)



2-Methyl-2-hydroxybutanoic acid (α-hydroxy-acid)

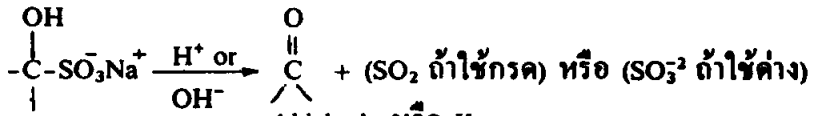
1.2 การเพิ่มโซเดียมไบซัลไฟท์ ปฏิกิริยาของโซเดียมไบซัลไฟท์ (sodium bisulfite) $NaHSO_3$ กับสารประกอบคาร์บอนิลคล้ายกับปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์



Aldehyde หรือ Ketone ที่มีหมู่อัลคิลเล็ก ๆ

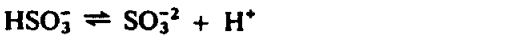
Sodium bisulfite addition compound

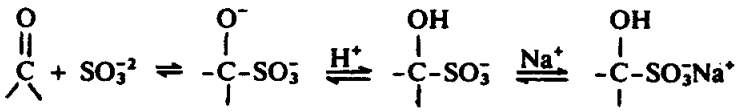
ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้กับอัลดีไฮด์ สำหรับคีโตนนั้นจะเกิดได้เฉพาะพวกที่มีหมู่อัลคิลเล็ก ๆ เพราะปฏิกิริยานี้ถ้ามีความเกะกะของหมู่อัลคิลมากจะไม่เกิดปฏิกิริยา ผลิตผลที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกซึ่งเมื่อเติมกรดแก่หรือด่างแก่ลงไปจะได้อัลดีไฮด์หรือคีโตนกลับคืนมา



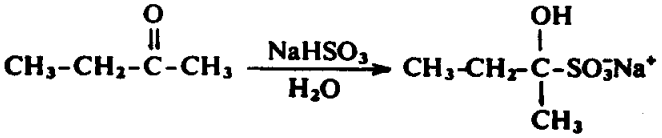
Aldehyde หรือ Ketone

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มโซเดียมไบซัลไฟล์เกิดได้ดังนี้





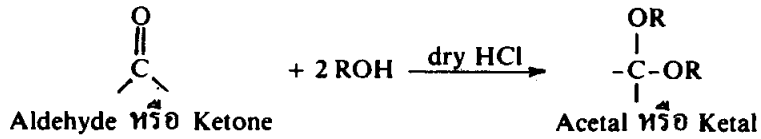
ตัวอย่าง



2-Butanone

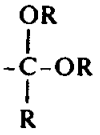
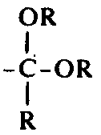
Sodium bisulfite addition product ของ 2-butanone

1.3 การเพิ่มแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับสารประกอบคาร์บอนีลโดยมีกรดที่ปราศจากน้ำจะได้ acetal หรือ ketal

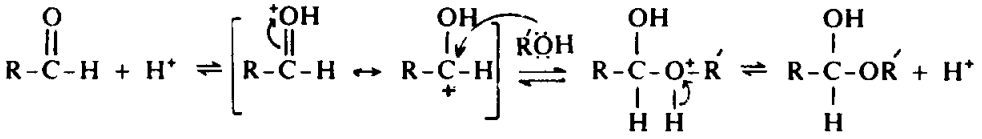


Aldehyde หรือ Ketone (aliphatic หรือ aromatic)

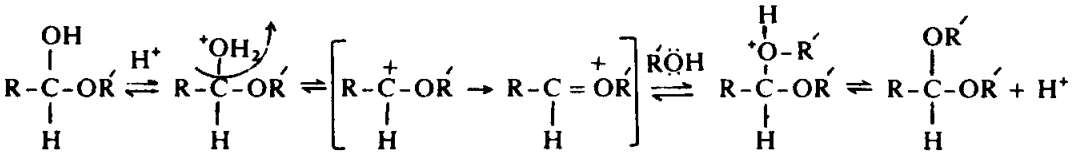
Acetal หรือ Ketal

อัลดีไฮด์หรือคีโตนที่ใช้อาจจะเป็นพวกอะลิเฟติกหรืออะโรเมติก ถ้าใช้อัลดีไฮด์จะได้ผลิตผลเป็น acetal  แต่ถ้าใช้คีโตนจะได้ผลิตผลเป็น ketal 

เช่นถ้าเริ่มต้นจากอัลดีไฮด์ขั้นแรก จะเกิด hemiacetal ก่อน ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ต่อไปได้ acetal โดยที่ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



Hemiacetal

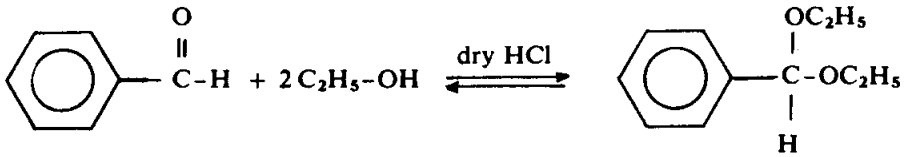


Hemiacetal

Acetal

กลไกของปฏิกิริยาการเกิด ketal ก็จะเกิดขึ้นเช่นเดียวกัน

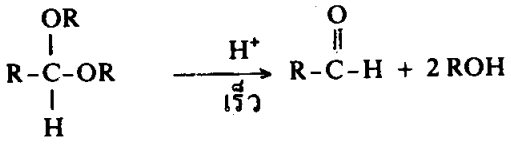
ตัวอย่าง



Benzaldehyde

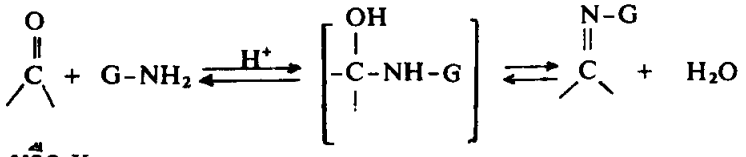
Benzaldehyde diethyl acetal

จะเห็นได้ว่า acetal มีโครงสร้างเหมือนอีเธอร์ ดังนั้นจึงสามารถแตกหักได้ด้วยกรด แต่เสถียรต่อด่าง แต่การแตกหักด้วยกรดนี้เกิดขึ้นง่ายกว่าของอีเธอร์ กลไกที่เกิดขึ้นจะย้อนกลับของปฏิกิริยาการเกิด acetal



Acetal Aldehyde Alcohol

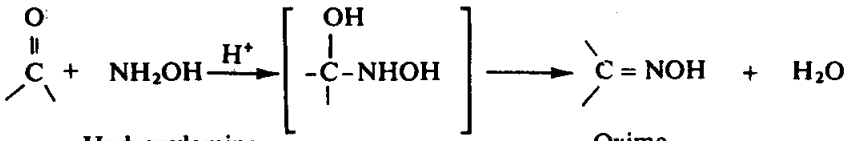
1.4 การเพิ่มอนุพันธ์ของแอมโมเนีย อนุพันธ์ของแอมโมเนีย เช่น hydroxylamine NH_2OH, hydrazine NH_2-NH_2, phenylhydrazine $NH_2-NH-C_6H_5$, semicarbazide $NH_2-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ฯลฯ ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ NH_2-G เมื่อ G คือ $-OH$, $-NH_2$, $-NH-C_6H_5$, $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ฯลฯ เมื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิลจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



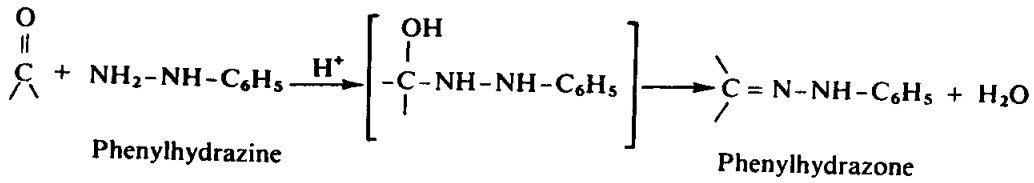
Aldehyde หรือ Ketone

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น addition-elimination reaction เพราะขั้นแรกเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มก่อน ขั้นต่อมาเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกได้ผลิตผลดังกล่าว

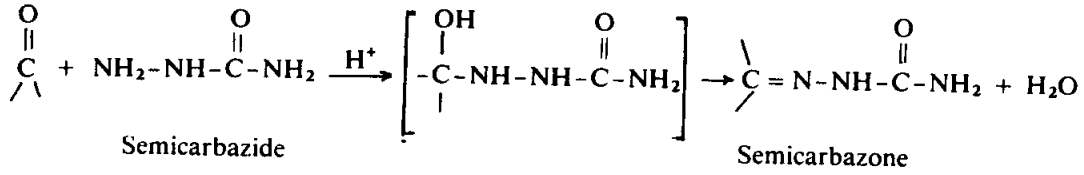
ตัวอย่างของปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของแอมโมเนียชนิดต่าง ๆ มีดังนี้



Hydroxylamine Oxime

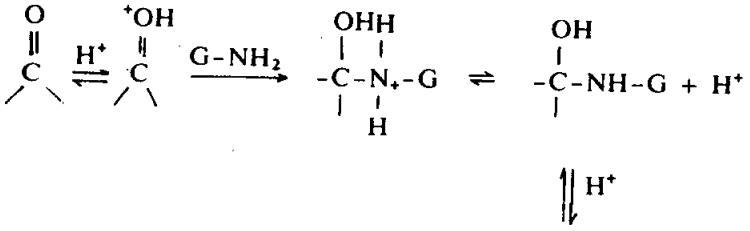


Phenylhydrazine Phenylhydrazone



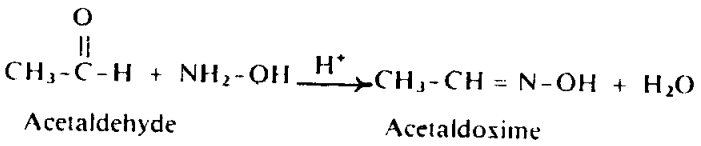
Semicarbazide Semicarbazone

กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

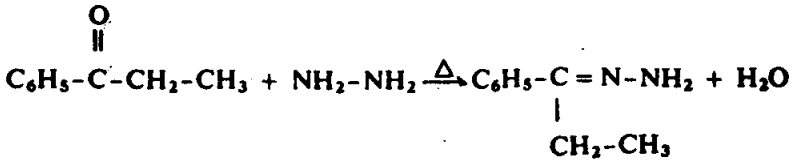


ผลิตผลที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งที่ทำให้บริสุทธิ์ได้และมีจุดหลอมเหลวเฉพาะตัว จึงมักใช้วิธีนี้เป็นการเตรียมอนุพันธ์ในการวิเคราะห์อัลดีไฮด์และคีโตน

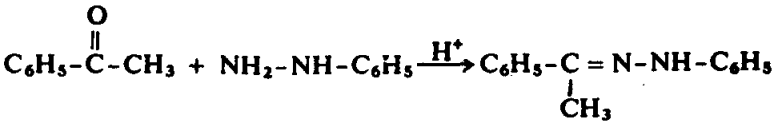
ตัวอย่าง



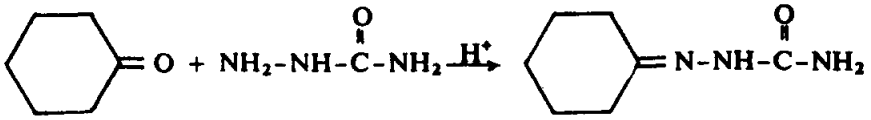
Acetaldehyde Acetaldoxime



Propiophenone — Propiophenone hydrazone

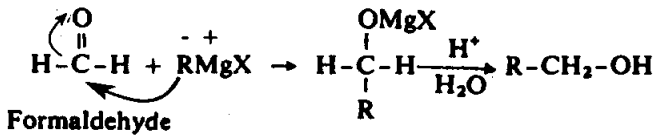


Acetophenone — Acetophenone phenylhydrazone

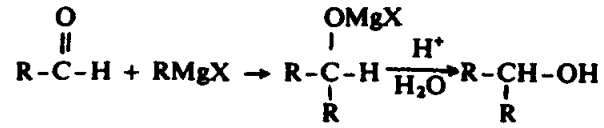


Cyclohexanone — Cyclohexanone semicarbazone

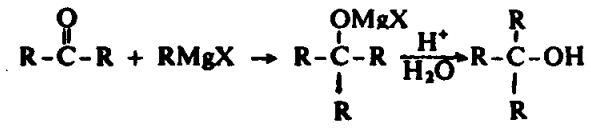
1.5 ปฏิกิริยากับกรินยาร์ดีรีเอเจนต์ สารประกอบคาร์บอนีลทำปฏิกิริยากับกรินยาร์ดีรีเอเจนต์แล้วไฮโดรไลส์จะได้ผลิตผลเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งอาจจะเป็น 1°, 2° และ 3° แอลกอฮอล์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารประกอบคาร์บอนีลที่ใช้



Formaldehyde — 1° Alcohol



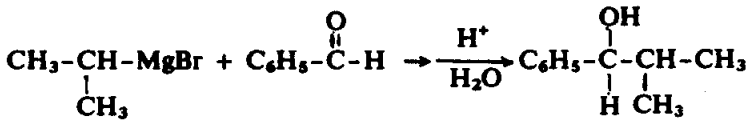
Aldehyde — 2° Alcohol



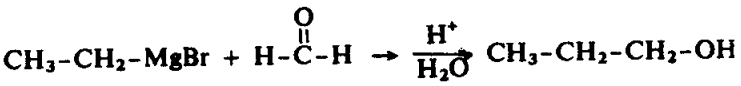
Ketone — 3° Alcohol

ดูหัวข้อที่ 9.3 ข้อที่ 4.1

ตัวอย่าง

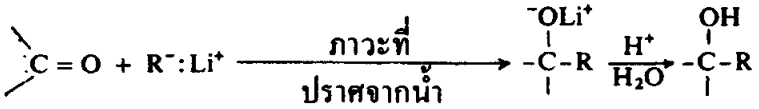


Isopropylmagnesium bromide — Benzaldehyde — 2-Methyl-1-phenyl -1-propanol (2° Alcohol)



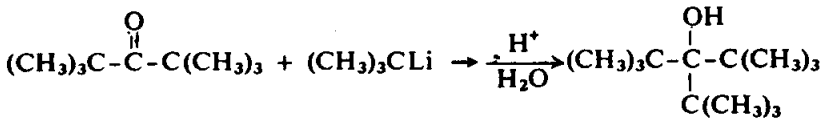
Ethylmagnesium bromide — Formaldehyde — 1-Propanol

1.6 ปฏิกิริยากับสารออร์กาโนลิเธียม อัลคิลลิเธียมว่องไวกว่ากรินยาร์ดรีเอเจนต์ในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิล มีสมการโดยทั่วไปดังนี้



Aldehyde หรือ Ketone — Alcohol

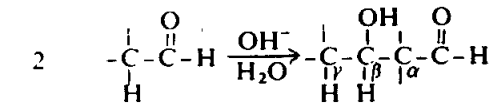
ตัวอย่าง



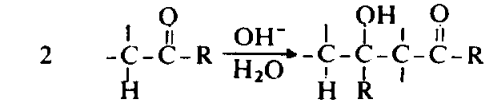
Di-tert-butyl ketone — Tri-tert-butyl carbinol

ตัวอย่างนี้เมื่อใช้กรินยาร์ดรีเอเจนต์จะไม่เกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงถึงความว่องไวของออร์-กาโนลิเธียม

1.7 Aldol condensation เป็นปฏิกิริยาการคอนเดนส์ (condense) ระหว่างอัลดีไฮด์ที่เหมือนกัน หรือระหว่างคีโตนที่เหมือนกันในสภาวะที่เป็นกรดหรือเป็นด่าง โดยที่อัลดีไฮด์หรือคีโตนนี้จะต้องมีไฮโดรเจนที่ α-คาร์บอน ผลที่ได้จะเป็นอัลดอล (aldol) ซึ่งเป็น β-hydroxyaldehyde หรือ β-hydroxyketone



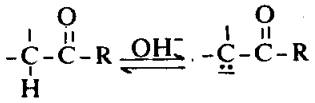
Aldehyde β-Hydroxyaldehyde



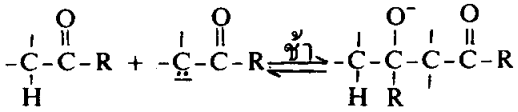
Ketone β-Hydroxyketone

กลไกเกิดขึ้นดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดคาร์แบนไอออน

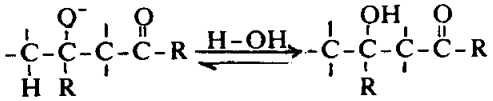


ขั้นที่ 2 คาร์แบนไอออนที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าไปเพิ่มที่หมู่คาร์บอนีลของสารประกอบคาร์บอนีลอีกโมเลกุลหนึ่ง

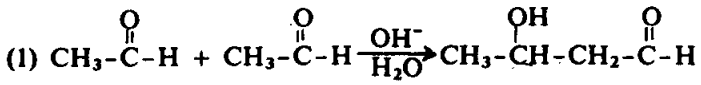


Alkoxide ion

ขั้นที่ 3 แอลคอกไซด์ไอออนที่เกิดขึ้นจะดึงโปรตอนจากน้ำได้ผลิตผลเป็นอัลดอล์



ตัวอย่าง



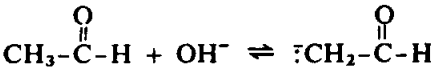
(1) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

Acetaldehyde — Aldol

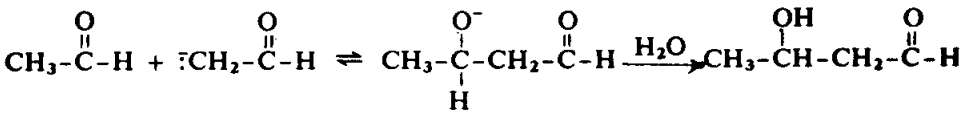
β-Hydroxybutyraldehyde

(3-hydroxybutanal)

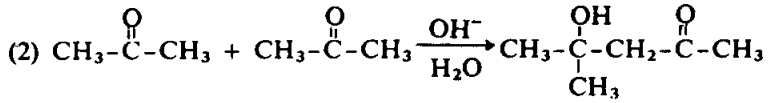
กลไกเกิดขึ้นดังนี้



$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + OH^- \rightleftharpoons {}^-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$



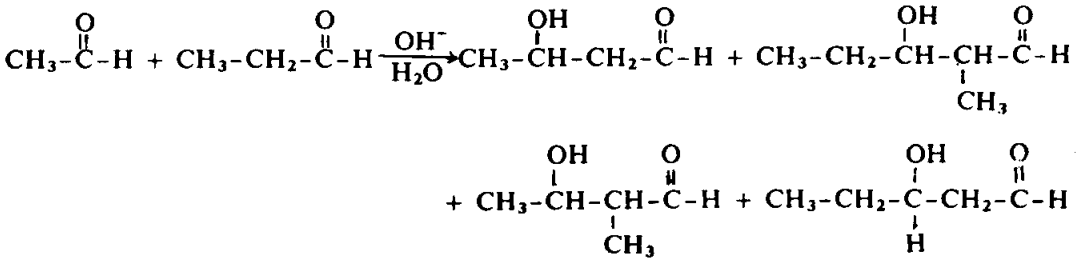
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + {}^-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \rightleftharpoons CH_3-\underset{H}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$



(2) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Acetone — 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone

Crossed aldol condensation เป็นปฏิกิริยาการคอนเดนส์ระหว่างสารประกอบคาร์บอนีลที่ไม่เหมือนกัน 2 โมเลกุลในภาวะที่เป็นกรดหรือด่าง โดยที่อย่างน้อย 1 โมเลกุลจะต้องมี α-ไฮโดรเจน ผลิตผลที่ได้มักจะได้เป็นของผสมของอัลดอล์หลาย ๆ ตัว เช่น



$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

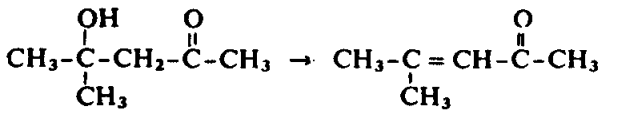
$+ CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

อัลดอล์ที่ได้จากปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถนำมาขจัดน้ำออกได้ง่ายจะได้ α, β-unsaturated aldehydes หรือ ketones

ตัวอย่าง

Aldol — 2-Butenal

3-Hydroxy-butanal — (crotonaldehyde)



Aldol — 4-Methyl-3-penten-2-one

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone — (mesityl oxide)

หมายเหตุ อัลดีไฮด์หรือคีโตนที่ไม่มี α-ไฮโดรเจน ถ้าคอนเดนส์กันเองจะไม่เกิดปฏิกิริยานี้ได้ ทั้งนี้เพราะไม่สามารถที่จะเกิดคาร์แบนไอออนในกลไกขั้นที่ 1 ขึ้นได้ เช่น HCHO, ArCHO, ArCOAr, $ArCOCR_3$, $(CH_3)_3CCHO$ เหล่านี้เป็นต้น

แต่ถ้าอัลดีไฮด์หรือคีโตนที่ไม่มี α-ไฮโดรเจน 1 โมเลกุลคอนเดนส์กับอัลดีไฮด์หรือคีโตนที่มี α-ไฮโดรเจน 1 โมเลกุลก็จะเกิดอัลดอล์ขึ้นได้

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน อัลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ได้ง่าย ได้กรดคาร์บอกซิลิก สารที่ใช้เป็นตัวออกซิไดส์มีทั้งอย่างอ่อนและอย่างแรง แต่คีโตนไม่สามารถถูกออกซิไดส์ได้

ตัวออกซิไดส์อย่างอ่อน (mild oxidizing agent) เช่น Tollens' reagent ซึ่งเป็นสารละลายที่ประกอบด้วย silver ammonia ion, $Ag(NH_3)_2^+$ ซึ่งอัลดีไฮด์ถูกออกซิไดส์ และขณะเดียวกัน silver ไอออนจะถูกรีดิวส์ได้ free silver สำหรับคีโตนไม่เกิดปฏิกิริยา ยกเว้น α-hydroxyketone ซึ่งถูกออกซิไดส์แล้วได้ไดคีโตน

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \rightarrow R\text{-}COO^- + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$$

Aldehyde — Silver mirror

ตัวออกซิไดส์ที่แรงขึ้น เช่น $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ จะออกซิไดส์อัลดีไฮด์ได้กรดคาร์บอกซิลิก ส่วนคีโตนไม่ถูกออกซิไดส์

$$RCHO \xrightarrow[\text{or } K_2Cr_2O_7]{KMnO_4} RCOOH$$

Aldehyde Carboxylic acid

$$ArCHO \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} ArCOOH$$

Aldehyde Carboxylic acid

เมธิลคีโตน $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ หรือ $Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ สามารถถูกออกซิไดส์ไม่ยากนัก โดยใช้ hypohalite ในปฏิกิริยาการเกิดเฮโลฟอร์ม (haloform reaction)

เช่น

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + 3\,NaOI \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CI_3 \xrightarrow{NaOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-Na^+ + CHI_3$$

Methyl ketone (I + NaOH) Iodoform

แต่ถ้าออกซิไดส์คีโตนอื่น ๆ จะต้องใช้ภาวะที่รุนแรงมาก ๆ จะเกิดการแตกหักพันธะคาร์บอน–คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้ผลิตผลที่เป็นของผสมของกรดคาร์บอกซิลิกหลายตัว การเกิดการแตกหักนี้มีพันธะคู่ของโครงสร้าง enol เข้ามาเกี่ยวข้องดังนี้

$$-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-C=C- \rightleftharpoons -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}- \rightleftharpoons -C=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{[O],\,\Delta} \text{Carboxylic acid}$$

2 ตัว

Enol Ketone Enol

$\downarrow [O], \Delta$

Carboxylic acid 2 ตัว

เช่น

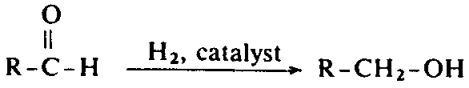
$$R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-R' \xrightarrow{[O],\,\Delta} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R'-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

3. ปฏิกิริยารีดักชัน

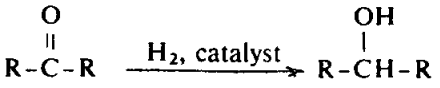
3.1 การรีดิวส์ให้เป็นแอลกอฮอล์ วิธีรีดิวส์มี 2 วิธีคือ

(1) ใช้ไฮโดรเจนและโลหะตัวเร่ง เช่น Pd, Pt, Ni หรืออาจจะใช้คอปเปอร์โครไมท์ (copper chromite $CuCrO_2$)

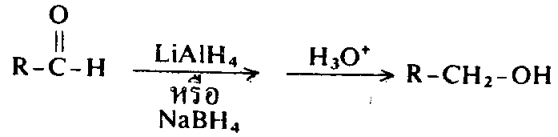
(2) ใช้ลิเธียมอลูมินัมไฮไดรด์ ($LiAlH_4$) หรือโซเดียมบอโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$)



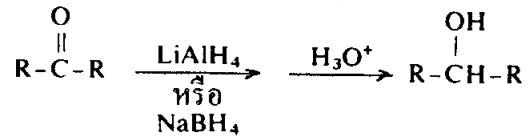
Aldehyde 1° Alcohol



Ketone 2° Alcohol



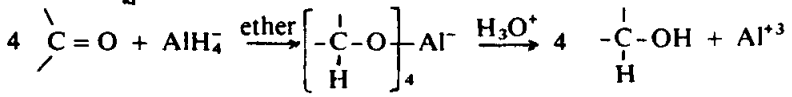
Aldehyde 1° Alcohol



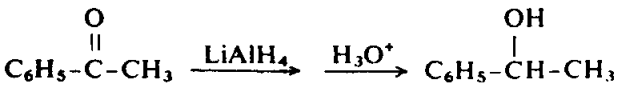
Ketone 2° Alcohol

อัลดีไฮด์เมื่อถูกรีดิวส์จะได้ 1° แอลกอฮอล์ ส่วนคีโตนถูกรีดิวส์จะได้ 2° แอลกอฮอล์

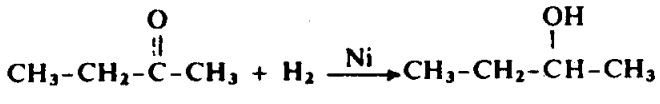
ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



ตัวอย่าง



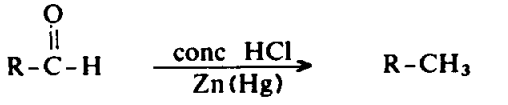
Acetophenone 1-Phenyl-1-ethanol



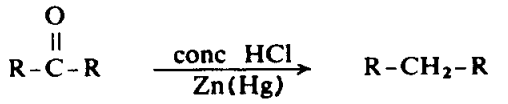
Butanone 2-Butanol

3.2 การรีดิวส์ให้เป็นไฮโดรคาร์บอน วิธีรีดิวส์มี 2 วิธีคือ

(1) Clemmensen reduction โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น และ zinc amalgam ซึ่งก็คือโลหะสังกะสีเคลือบด้วยปรอท

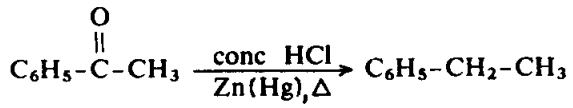


Aldehyde Hydrocarbon



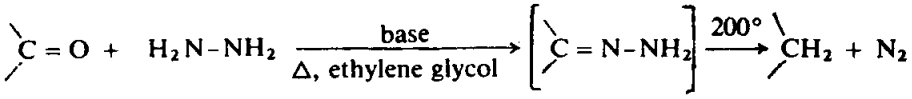
Ketone Hydrocarbon

ตัวอย่าง



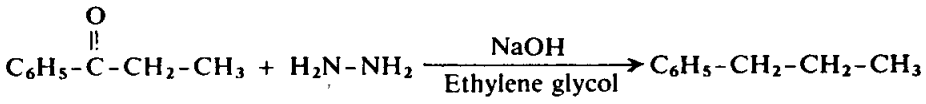
Acetophenone Ethylbenzene

(2) Wolff-Kishner reduction โดยใช้ไฮดราซีน NH_2-NH_2 ในเบสแก่ เช่น KOH, NaOH ในตัวทำละลายชนิดโพรติกที่มีจุดเดือดสูง ๆ เช่น ethylene glycol ปฏิกิริยาขั้นแรกขณะความร้อนยังไม่สูงมากนักจะเกิดไฮดราโซน (hydrazone) และเมื่อให้ความร้อนสูงขึ้นไปอีก ไฮดราโซนจะสลายตัวได้ก๊าซไนโตรเจนและสารผลิตผล



Hydrazone

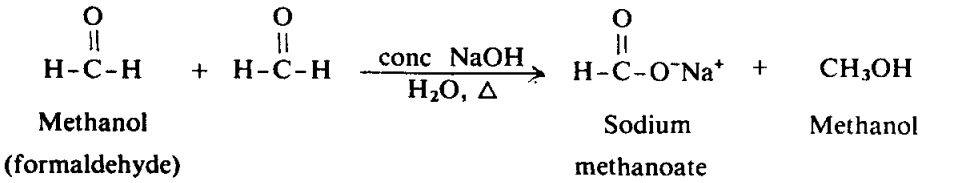
ตัวอย่าง



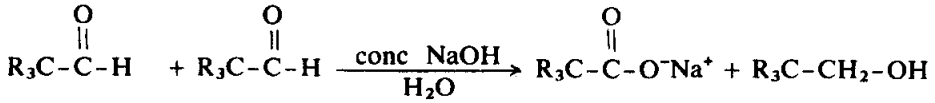
Propiophenone ~ 200° 1-Phenylpropane

4. Cannizzaro reaction เป็นปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์ที่ไม่มี α-ไฮโดรเจนในด่างเข้มข้น จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันในตัวของมันเอง โดยที่อัลดีไฮด์โมเลกุลหนึ่งถูกออกซิไดส์ได้กรดคาร์บอกซิลิกซึ่งอยู่ในรูปของเกลือคาร์บอกซิเลต ส่วนอีกโมเลกุลหนึ่งถูกรีดิวส์ได้เป็นแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยานี้จึงเรียกเป็น auto-oxidation and reduction

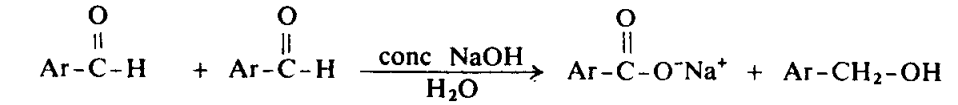
ตัวอย่าง



Methanol (formaldehyde) — Sodium methanoate — Methanol

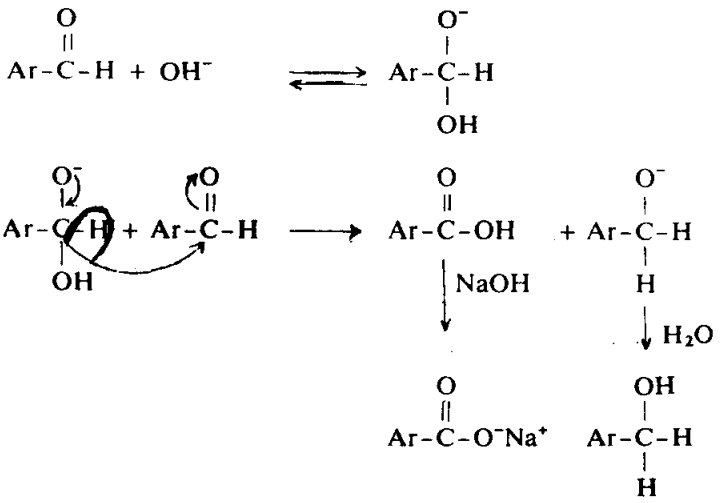


Salt of Carboxylic acid — 1° Alcohol

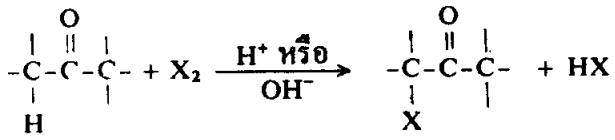


Benzaldehyde — Sodium benzoate — Benzyl alcohol

กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



5. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยเฮโลเจนในคีโตน คีโตนที่มี α-ไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับเฮโลเจน เช่น Cl_2, Br_2, I_2 ในภาวะที่เป็นกรดหรือด่างโดยที่เฮโลเจนจะเข้าไปแทนที่ α-ไฮโดรเจน



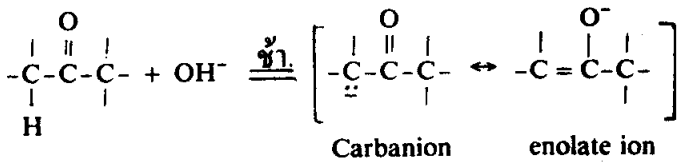
Ketone α-Halo ketone

X_2 ได้แก่ Cl_2, Br_2, I_2

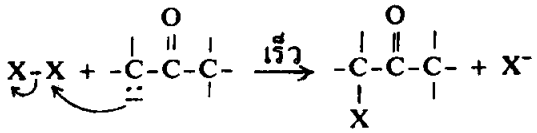
กรณีใช้ภาวะที่เป็นด่าง

กลไกเกิดดังนี้

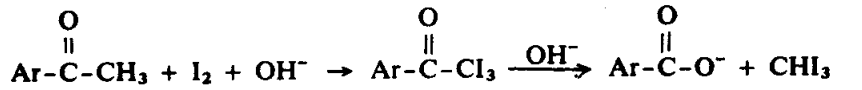
ขั้นที่ 1 เบสดึงโปรตอนที่ α-คาร์บอน เกิดคาร์แบนไอออน



ขั้นที่ 2 คาร์แบนไอออนจะทำปฏิกิริยากับเฮโลเจนทันที



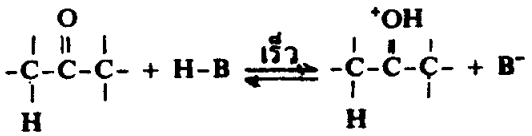
ตัวอย่าง



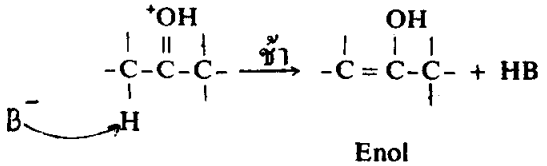
Iodoform

กรณีใช้ภาวะที่เป็นกรด

ขั้นที่ 1 กรดจะให้โปรตอนที่ออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิล

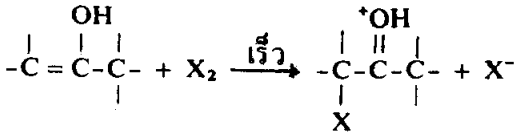


ขั้นที่ 2 เบสจะดึงโปรตอนที่ α-คาร์บอนได้ enol

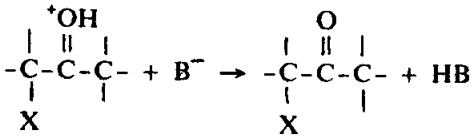


Enol

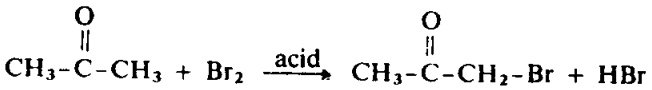
ขั้นที่ 3 enol จะทำปฏิกิริยากับเฮโลเจนอย่างรวดเร็ว



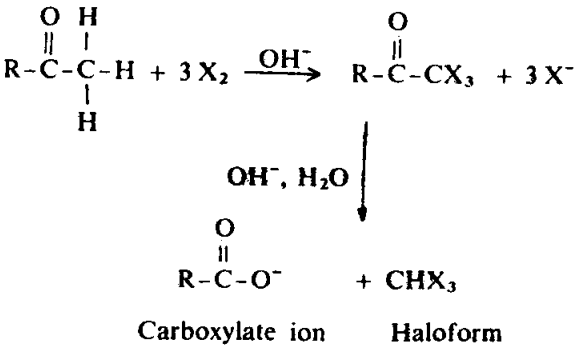
ขั้นที่ 4 เบสจะดึงโปรตอนออกอย่างรวดเร็ว



ตัวอย่าง



ปฏิกิริยาการเกิดเฮโลฟอร์ม (Haloform reaction) สารประกอบที่มีหมู่ $-CH_3$ เกาะอยู่กับหมู่คาร์บอนีล เมื่อทำปฏิกิริยากับเฮโลเจนในสารละลายที่เป็นด่าง (NaOH) เฮโลเจนจะเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนของหมู่เมธิลทั้ง 3 อะตอม

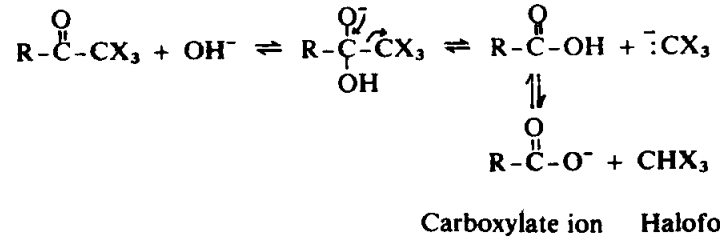


Carboxylate ion Haloform

R คือ H, R, Ar

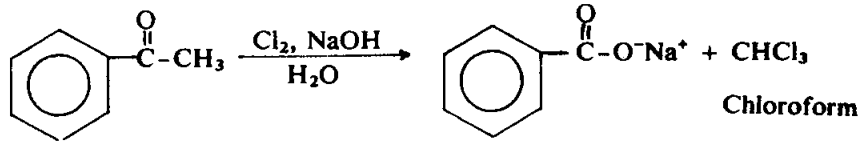
X คือ Cl, Br, I

แล้วไฮดรอกไซด์ไอออนจะเข้าไปที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลทำให้เกิดการแตกหักพันธะ C-C ระหว่างหมู่คาร์บอนีลและหมู่ $-CX_3$ จะได้คาร์บอกซิเลตไอออนและเฮโลฟอร์ม ขั้นนี้มีกลไกของปฏิกิริยาเกิดดังนี้

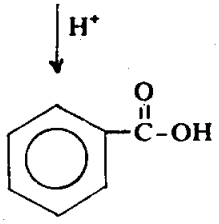


Carboxylate ion Haloform

ตัวอย่าง

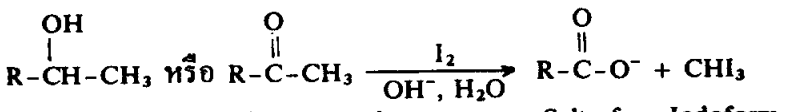


Acetophenone Sodium benzoate Chloroform



Benzoic acid

ปฏิกิริยาไอโอโดฟอร์ม (Iodoform reaction) ปฏิกิริยาไอโอโดฟอร์มนี้ใช้ทดสอบสารสารประกอบที่มีโครงสร้างของหมู่อะตอมดังนี้ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ และ $-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_3$ ซึ่งเมื่อสารเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในโปแตสเซียมไอโอไดด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้ตะกอนสีเหลืองของไอโอโดฟอร์ม (CHI_3) ซึ่งมีจุดหลอมเหลว 119° และมีกลิ่นเฉพาะตัว



Alcohol Carbonyl compound Salt of carboxylic acid Iodoform

(R = H, Alkyl, alryl)

การที่ $R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ ให้ผลเป็นไอโอโดฟอร์มได้เพราะในปฏิกิริยาขั้นแรกจะถูกออกซิ-ไดส์ได้สารประกอบคาร์บอนีลที่มีหมู่ $-CH_3$ เกาะที่หมู่คาร์บอนีล

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + I_2 + 2OH^- \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2I^- + H_2O$$

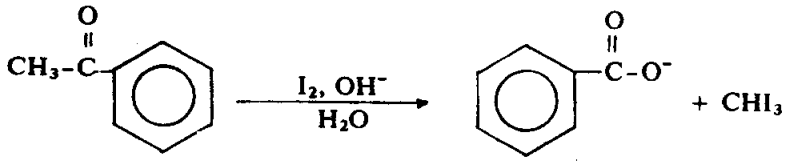
แล้วสารประกอบคาร์บอนีลนี้จะทำปฏิกิริยาต่อไปเกิดไอโอโดฟอร์ม

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{I_2,\ OH^-} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + CHI_3$$

ตัวอย่าง

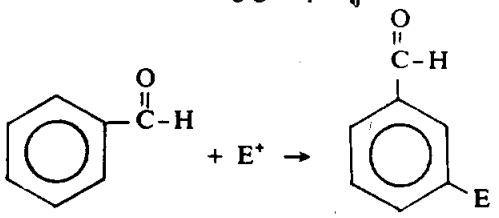
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[H_2O]{I_2,\ OH^-} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[H_2O]{I_2,\ OH^-} {}^-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + CHI_3$$

Ethanol — Formate ion — Iodoform

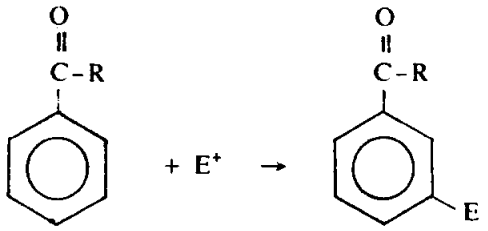


Acetophenone — Benzoate ion — Iodoform

6. **ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงอะโรเมติก** หมู่ $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ และ $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$ เป็น meta-director และเป็น deactivating group ดูหัวข้อที่ 7.7 ข้อที่ 7.7.1.1



Aldehyde — meta isomer



Ketone meta isomer

ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่เกิดขึ้นได้แก่ ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไนโตร หมู่กรดซัลโฟนิกและเฮโลเจนเท่านั้น สำหรับปฏิกิริยา Friedel-Crafts นั้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะกรดลิวอีสที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิลยิ่งทำให้วงเบนซีนมีความว่องไวลดน้อยลงมาก

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

1. อัลดีไฮด์และคีโตนเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิล $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ เป็นหมู่ฟังก์ชันนัล

   อัลดีไฮด์มีสูตรทั่วไป $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ หมู่ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ คือหมู่อัลดีไฮด์

   คีโตนมีสูตรทั่วไป $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ ซึ่ง R และ R′ อาจจะเหมือนกันหรือต่างกันหรือเป็นหมู่เอริลก็ได้ ถ้าเป็นหมู่เอริลก็เป็นอะโรเมติกอัลดีไฮด์หรือคีโตน

2. การเรียกชื่อของอัลดีไฮด์และคีโตนมี 2 ระบบ

   1. ระบบชื่อสามัญ

   2. ระบบ IUPAC

   ดูหัวข้อที่ 12.1

3. คุณสมบัติทางกายภาพของอัลดีไฮด์และคีโตน ดูหัวข้อที่ 12.2

4. การเตรียมอัลดีไฮด์

1. เตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1.1 ออกซิไดส์ 1° แอลกอฮอล์ ดูหัวข้อที่ 12.3 ข้อที่ 1.1

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{อุ่น}]{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

1.2 ออกซิไดส์เมธิลเบนซีน ดูหัวข้อที่ 12.3 ข้อที่ 1.2

$$Ar\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{acetic anhydride}]{CrO_3} \xrightarrow[H_2O]{H_3O^+} Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

$$Ar\text{-}CH_3 \xrightarrow[\Delta \text{ หรือแสง}]{Cl_2} Ar\text{-}\underset{Cl}{CH}\text{-}Cl \xrightarrow{H_2O,\ CaCO_3} Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

1.3 การแตกหักพันธะคู่ของอัลคีนด้วยโอโซน ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1 และหัวข้อที่ 12.3 ข้อที่ 1.3

1.4 ออกซิไดส์ 1, 2-glycol ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก

$$R\text{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{—}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{-}R' \xrightarrow{HIO_4} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H + R'\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

Aldehyde

ดูหัวข้อที่ 12.3 ข้อที่ 1.4

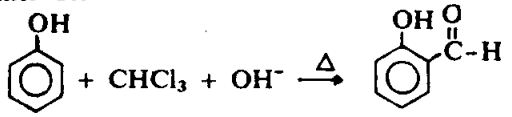
2. เตรียมจากปฏิกิริยารีดักชัน

2.1 Rosenmund reduction ดูหัวข้อที่ 12.3 ข้อที่ 2.1

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow[BaSO_4]{H_2,Pd} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

$$Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow[BaSO_4]{H_2,\ Pd} Ar\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}H$$

3. Reimer-Tiemann reaction



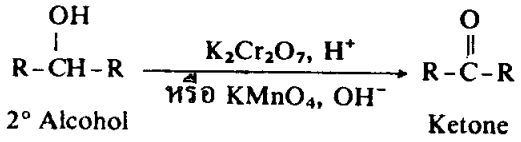
Phenol Salicylaldehyde

ดูกลไกของปฏิกิริยาข้อที่ 20.5 ข้อที่ 7

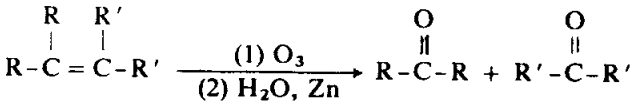
5. การเตรียมคีโตน

1. เตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

1.1 ออกซิไดส์ 2° แอลกอฮอล์

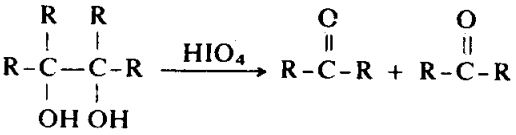


1.2 การแตกหักพันธะคู่ของอัลคีนด้วยโอโซน

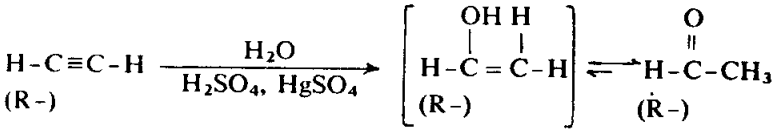


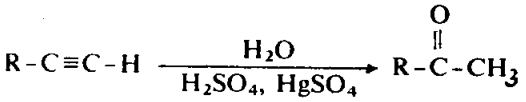
ดูหัวข้อที่ 5.4 ข้อที่ 3.1

1.3 ออกซิไดส์ 1, 2-glycol ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก



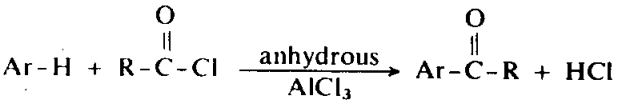
2. เตรียมจากอัลไคน์

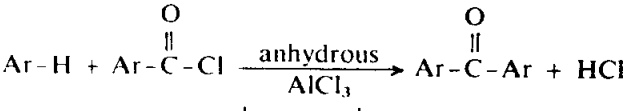




ดูหัวข้อที่ 12.4 ข้อที่ 2

3. เตรียมจากปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation





กลไกของปฏิกิริยาดูหัวข้อที่ 7.6 ข้อที่ 1.5

4. เตรียมจากสารประกอบออร์กาโนแคดเมียม ดูหัวข้อที่ 12.4 ข้อที่ 4

$$RMgX + CdCl_2 \xrightarrow{\text{dry ether}} R_2Cd + 2MgXCl$$

$$R_2Cd + 2R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{dry ether}} \xrightarrow[H_2O]{H^+} 2R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

5. เตรียมจากลิเธียมไดอัลคิลคอปเปอร์ ดูหัวข้อที่ 12.4 ข้อที่ 5

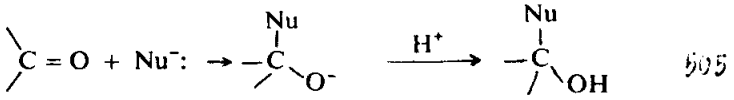
$$2R-X + 2Li \xrightarrow{\text{dry ether}} 2R-Li \xrightarrow{CuI} R_2CuLi$$

$$R_2CuLi + 2R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \rightarrow 2R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

6. ปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

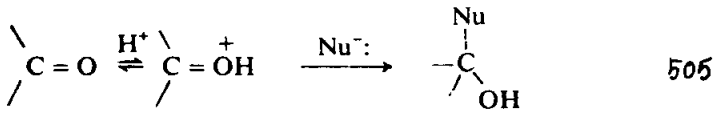
1. ปฏิกิริยาการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่พันธะคู่ C = O

กรณีที่ภาวะเป็นกลางหรือเป็นเบส ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



505

กรณีที่ภาวะเป็นกรด ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



505

พวกอัลดีไฮด์จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าคีโตน อัลดีไฮด์และคีโตนที่หมู่อัลคิลมีความเกะกะน้อยจะว่องไวกว่าที่หมู่อัลคิลมีความเกะกะมาก พวกไซคลิกคีโตนจะมีความว่องไวมากกว่าพวกคีโตนที่เป็นโซ่เปิด พวกอะลิเฟติกอัลดีไฮด์และคีโตนจะมีความว่องไวกว่าพวกอะโรเมติกอัลดีไฮด์และคีโตน ทั้งนี้เนื่องด้วยผลของ steric effect และ electronic factor ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1

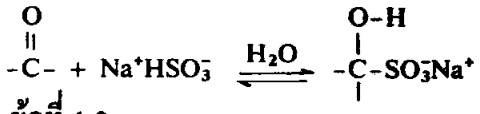
1.1 การเพิ่มไฮโดรเจนไซยาไนด์ จะได้ไซยาโนไฮดริน

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}- + CN^- \xrightarrow{H^+} -\overset{\overset{OH}{|}}{C}-C\equiv N$$

Aldehyde หรือ คีโตน

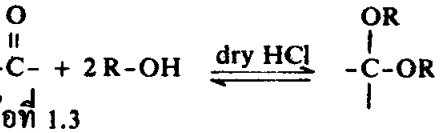
ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.1

1.2 การเพิ่มโซเดียมไบซัลไฟท์



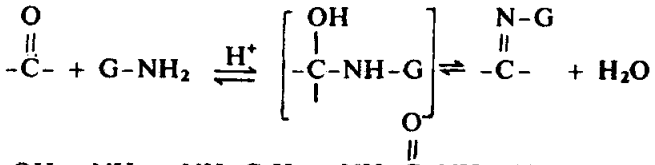
ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.2

1.3 การเพิ่มแอลกอฮอล์



ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.3

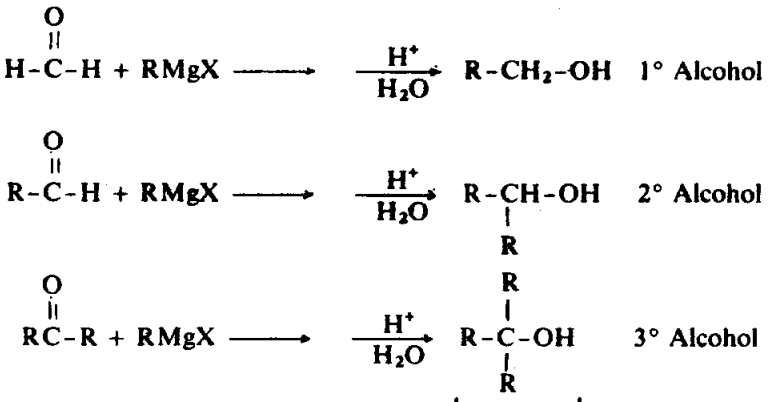
1.4 การเพิ่มอนุพันธ์ของแอมโมเนีย



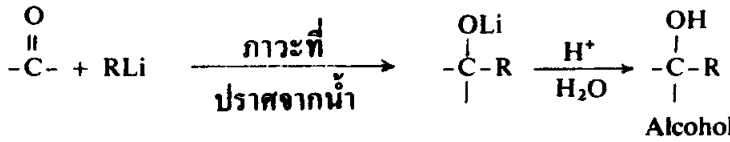
G คือ -OH, $-NH_2$, $-NH-C_6H_5$, $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ฯลฯ

ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.4

1.5 ปฏิกิริยากรินยาร์ดรีเอเจนต์ จะได้ 1°, 2° และ 3° แอลกอฮอล์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารประกอบคาร์บอนิลที่ใช้ ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.5

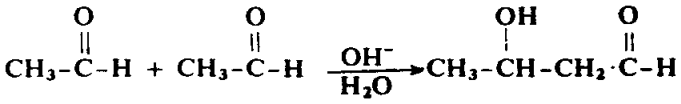


1.6 ปฏิกิริยากับสารออร์กาโนลิเธียม ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.6

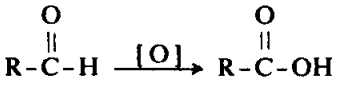


1.7 Aldol condensation และ Crossed Aldol condensation ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 1.7

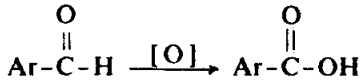
ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



Carboxylic acid



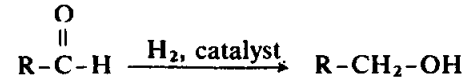
ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 2

3. ปฏิกิริยารีดักชัน

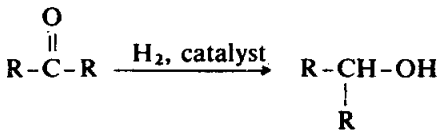
3.1 รีดิวส์ให้เป็นแอลกอฮอล์ มี 2 วิธีคือ

(1) ใช้ไฮโดรเจนและโลหะตัวเร่ง เช่น Pd, Pt, Ni หรืออาจจะใช้ $CuCrO_2$

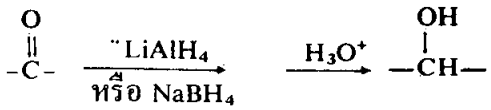
(2) $LiAlH_4$ หรือ $NaBH_4$



Aldehyde 1° Alcohol



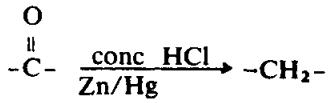
2° Alcohol



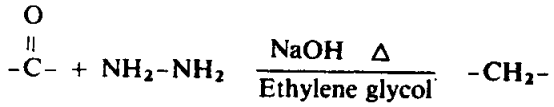
ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 3.1

3.2 รีดิวส์ให้เป็นไฮโดรคาร์บอน

(1) Clemmensen reduction



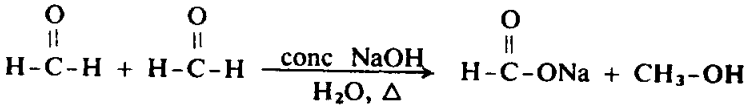
(2) Wolff-Kishner reduction



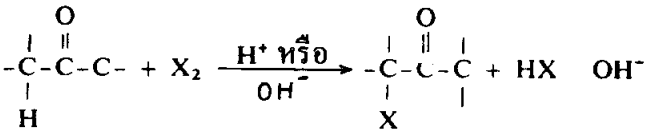
ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 3.2

4. Canizzaro reaction ดูหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 4

ตัวอย่าง



5. ปฏิกิริยาการแทนที่ α-ไฮโดรเจนด้วยเฮโลเจนในคีโตน

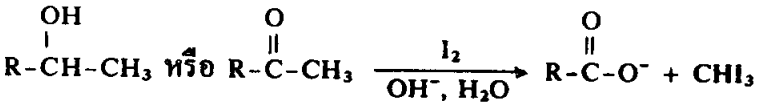


α-Halo Ketone

X_2 ได้แก่ Cl_2, Br_2, I_2

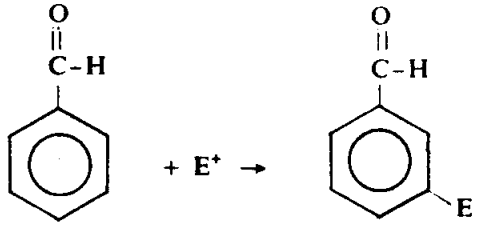
ดูกลไกของปฏิกิริยาในหัวข้อที่ 12.5 ข้อที่ 5

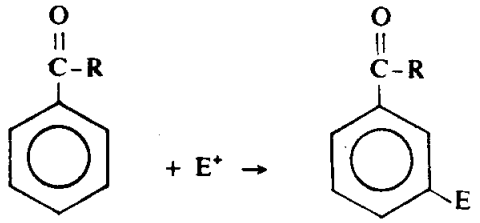
ปฏิกิริยาไอโอโดฟอร์ม



6. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่วงอะโรเมติก

$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ และ $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$ เป็น meta-director และเป็น deactivating group





ดูหัวข้อที่ 7.7 ข้อที่ 7.7.1.1

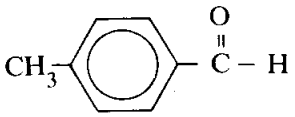
แบบฝึกหัดทบทวนบทที่ 12

1. จงอ่านชื่อสารประกอบต่อไปนี้ตามระบบที่เหมาะสม

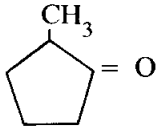
1.1 $(CH_3)_2CHCHO$

1.2 $CH_3CHOHCH_2CHO$

1.3 $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

1.4 

1.5 $CH_3CHBrCHBr\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

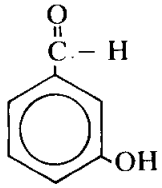
1.6 

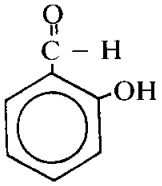
1.7 $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH(CH_3)_2$

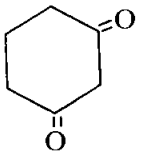
1.8 $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

1.9 $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

1.10 $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_3$

1.11 

1.12 

1.13 

1.14 $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

2. จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบต่อไปนี้

2.1 2 – Pentenal

2.2 Propionaldehyde

2.3 2 – Ethyl – 3 – iodoheptanal

2.4 2, 3 – butanedione

2.5 Cyclopentanone

2.6 4 – Hexen – 2 – one

2.7 Acetophenone

2.8 3 – Hydroxypentanal

2.9 1, 3 – Dimethyl – 2 – propen – 1 – one

2.10 3 – Methyl – 2 – butanone

2.11 3 – Methylcyclohexanol

2.12 p – Chlorobenzaldehyde

2.13 Salicylaldehyde

2.14 m – Tolualdehyde

2.15 Benzophenone

2.16 Benzyl phenyl ketone

2.17 Trimethylacetaldehyde

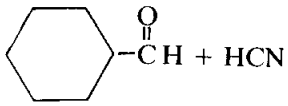
2.18 3 – Hydroxypentanal

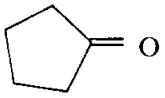
3. จงเติมสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์

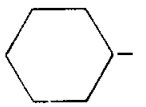
3.1 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{OH^-}$

3.2 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2NNH_2 \rightarrow$

3.3 $CH_3CH_2CHO + 2\ CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H^+}$

3.4  + HCN

3.5  $\xrightarrow{CH_3MgI}$ $\xrightarrow{H_3O^+}$

3.6  $\xrightarrow[OH^-]{Cl_2, H_2O}$

3.7 Cyclohexanone $\xrightarrow[H^+]{NH_2OH}$

3.8 $2\ C_6H_5CHO \xrightarrow{OH^-}$

3.9 $CH_3CH_2MgCl + CH_3CH_2CHO \longrightarrow \xrightarrow{H_3O^+}$

3.10 $CH_3MgBr + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow \xrightarrow{H_3O^+}$

4. จงเขียนผลิตผลจาก mixed aldol condensation ของ

4.1 Acetaldehyde และ acetone

4.2 Acetaldehyde และ formaldehyde

4.3 Acetone และ propanone

5. จงเขียนผลิตผลของปฏิกิริยาแต่ละขั้นต่อไปนี้

5.1 $A = C_4H_9Br \xrightarrow{Mg,\ dry\ ether} B$

$B \xrightarrow{H_3O^+}$ butane

$B \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_3O^+} C\ (C_6H_{14}O)$

5.2 $D = C_4H_8O \xrightarrow{CH_3MgBr} \xrightarrow{H_3O^+} E$

$E \xrightarrow{CrO_3,\ H_3O^+,\ \Delta} F = C_5H_{10}O$

$D \xrightarrow{KMnO_4,\ \Delta} CH_3CH_2CH_2COOH$

$F \xrightarrow{2,\ 4\text{-Dinitrophenyhydrazine}}$ ผลึกที่มีจุดหลอมเหลวคงที่

$F \xrightarrow{Iodoform\ reagent}$ positive test

6. จงเขียนสูตรโครงของ hemiacetals และ acetals ที่เกิดขึ้นจากสารประกอบแต่ละชุดต่อไปนี้

6.1 CH_3CHO และ CH_3CH_2OH

6.2 HCHO และ CH_3OH

7. จงเขียนผลิตผลในแต่ละขั้นของปฏิกิริยาการสังเคราะห์คีโตน ดังนี้

3 – Methyl – 1 – butyne $\xrightarrow{2HCl}$ $A\ (C_5H_{10}Cl_2)$

$A \xrightarrow{OH^-,\ H_2O} B\ (C_5H_{12}O_2)$

$B \xrightarrow{\Delta} C\ (C_5H_{10}O)$

8. จงเขียนปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารต่อไปนี้ จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้

8.1 2 – Pentanone จากแอลกอฮอล์

8.2 Hexanal จากแอลกอออล์

8.3 p – Bromoacetophenone จากเบนซีนและรีเอเจนต์ที่จำเป็น

8.4 Pentanal จาก acid chloride ที่เหมาะสม

8.5 m – Chlorobenzaldehyde จาก m – chlorotoluene

9. จงเขียนผลิตผลของปฏิกิริยาเมื่อ propanal ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

9.1 $\bar{O}H$, H_2O 9.2 C_6H_5CHO, $\bar{O}H$

9.3 $Ag(NH_3)_2^+OH^-$, แล้ว H^+ 9.4 NH_2OH

9.5 HCN 9.6 C_6H_5Li แล้ว H^+

9.7 CH_3MgI แล้ว H^+ 9.8 $HC \equiv CNa$ แล้ว H^+

10. จงเขียนผลิตผลของปฏิกิริยาเมื่อ 4 – methylbenzaldehyde ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

10.1 CH_3CHO, OH^- 10.2 conc NaOH

10.3 HCHO, conc NaOH

10.4 cold dil $KMnO_4$, OH^- แล้ว H^+

10.5 hot $KMnO_4$, OH^- แล้ว H^+

10.6 $CH_3COC_6H_5$, OH^-

11. จงเขียนวิธีทางเคมีในการทดสอบความแตกต่างระหว่างสารประกอบแต่ละคู่ต่อไปนี้

11.1 2 – Pentanone และ 3 – pentanone

11.2 Hexanal และ 3 – hexanone

11.3 Benzyl alcohol และ benzaldehyde

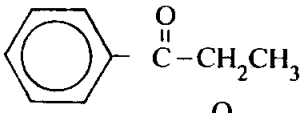
11.4 Cyclohexanone และ cyclohexanol

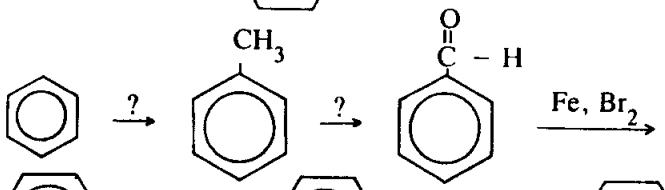
11.5 Cycloheptanone และ 2 – Cycloheptenone

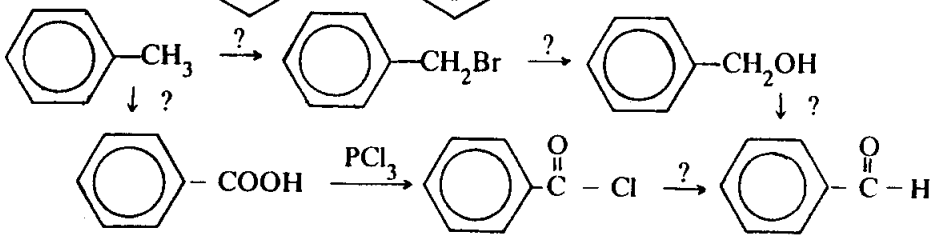
11.6 Pentanal และ 2 – pentanone

11.7 2 – Pentene และ 2 – pentanone

12. จงเติมสมการของปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สมบูรณ์ (สารตั้งต้นหรือผลิตผลหรือรีเอเจนต์)

12.1 ? + ? $\xrightarrow{AlCl_3}$  $\xrightarrow[\Delta]{HNO_3,\ H_2SO_4}$

12.2 

12.3 

12.4 $CH_3CH_2-I \overset{?}{-} CH_3CH_2Li \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H}$

$\downarrow$?

$CH_3CH_2C\equiv CH \overset{?}{} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

12.5 Cyclohexanone $\underset{?}{\overset{?}{\rightleftharpoons}}$ Cyclohexanol

12.6 2 – Butanone $\xrightarrow[H^+]{H_2NNH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2}$

$\downarrow$ $NaOH, I_2$ \KI

12.7 Cyclopentanone $\xrightarrow{NaHSO_3}$? $\xrightarrow{?}$ Cyclopentanone

12.8 $CH_3CH=CH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4}$

$\downarrow$? ? $\searrow$

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $CH_3CH_2CH_2CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$

13. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

13.1 $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O,\ H_2SO_4}$

13.2 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+HCN \longrightarrow$

13.3 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3+NaHSO_3 \xrightarrow{H_2O}$

13.4 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+2ROH \xrightarrow{dry\ HCl}$

13.5 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R+NH_2-NH-C_6H_5 \xrightarrow{H^+}$

13.6 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3+CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{OH^-}$

13.7 $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H_2O,\ \Delta]{conc\ NaOH}$

14. จงอธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่าง

14.1 Acetal

14.2 Aldol condensation

14.3 Crossed aldol condensation

14.4 Clemmensen reduction

14.5 Cannizzaro reaction

14.6 Iodoform reaction

15. สารประกอบ A, C_5H_8O สามารถฟอกสีน้ำโบรมีน และให้ผลบวกกับสารละลายเบเนดิกส์ A ถูกออกซิไดส์ได้สารประกอบ B ($C_5H_8O_2$) ซึ่งเมื่อรีดิวส์ด้วย H_2/Pt ได้ $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ จงหาสูตรโครงสร้างของ A และ B

16. สารประกอบ A, $C_5H_{12}O$ สามารถถูกออกซิไดส์ด้วยสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ เจือจาง จะได้สารประกอบ B ($C_5H_{10}O$) สารประกอบ B เมื่อทำปฏิกิริยากับ phenylhydrazine จะได้สารประกอบ C สารประกอบ A เมื่อขจัดน้ำออกโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นจะได้สารประกอบ D ซึ่งเมื่อเพิ่มโบรมีนเข้าไปจะได้ 1, 2 – dibromo – 3 – methylbutane จงหาสูตรโครงสร้างของ A, B, C และ D พร้อมทั้งสมการที่เกิดขึ้น