

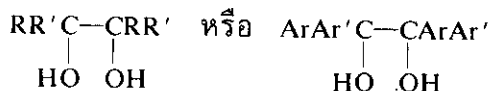
บทที่ 9

การจัดตัวใหม่ pinacol-pinacolone (Pinacol-Pinacolone Rearrangement)

การทดลองในบทนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมสารประกอบ pinacol โดยปฏิกิริยาเคมีโฟโต และการจัดเรียงตัวใหม่ของสารประกอบ pinacol ให้สารผลิตภัณฑ์เป็น pinacolone

Pinacols

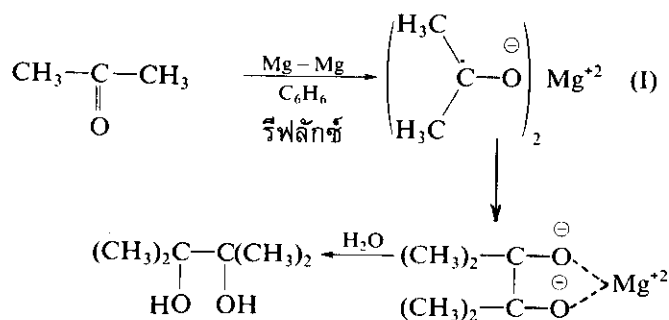
pinacols คือ symmetrical 1,2-diols ได้แก่สารประกอบที่คาร์บอนสองอะตอมซึ่งอยู่ติดกันมีหมู่ไฮดรอกซิลติดอยู่อะตอมละ 1 หมู่ (vic-diols) และคาร์บอนทั้ง 2 อะตอมมีหมู่แทนที่เหมือนกัน นั่นคือโมเลกุลของ pinacols มีความสมมาตร



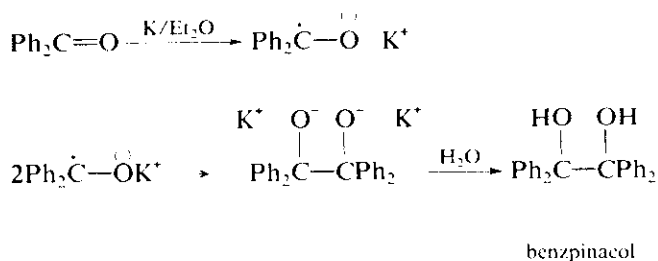
วิธีที่สำคัญในการเตรียมสารประกอบ pinacols จากอัลดีไฮด์หรือคีโตนมี 3 วิธี ได้แก่

1. ปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้โลหะ (Dissolving metal reduction)

คีโตนเมื่อรีฟลักซ์กับโลหะ เช่น แมกนีเซียม สังกะสี แมกนีเซียมเจือปรอท สังกะสีเจือปรอท หรืออะลูมิเนียมเจือปรอท ในเบนซีนโดยปราศจากตัวทำละลายที่ให้โปรตอนแล้ว จะให้สารผลิตภัณฑ์เป็น pinacols เช่น

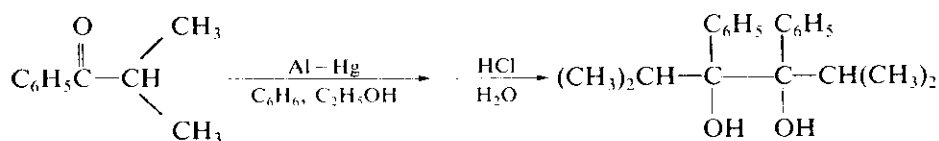


pinacol



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เป็นการส่งผ่านอิเล็กตรอนโดยตรง โลหะจะให้อิเล็กตรอนแก่คีโตน ทำให้เกิดคู่อิออน (I) ของอนุมูลคือ แอนไอออนที่เรียกว่าอนุมูล ketyl และแคตไอออนของโลหะ อนุมูลแอนไอออนจะรวมตัวกันให้เกลือของ pinacol ซึ่งจะถูก hydrolysed ได้ pinacol ในที่สุด

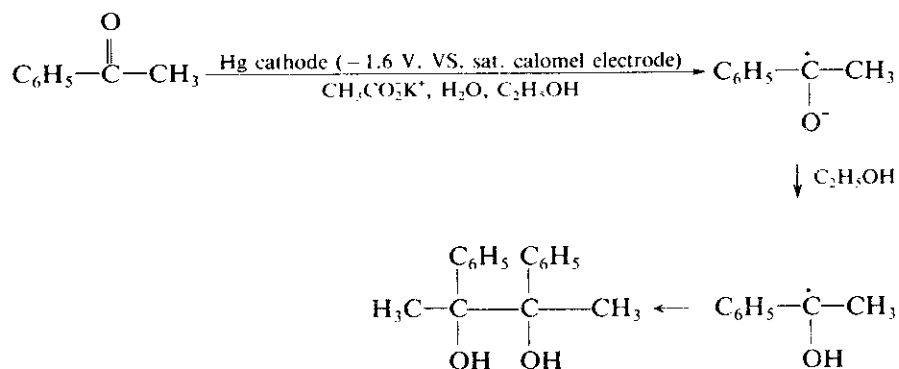
ปฏิกิริยานี้อาจเกิดขึ้นได้โดยใช้โลหะอัลคาไลในตัวทำละลายไม่มีขั้ว ในตัวกลางที่ไม่มีขั้วนี้พันธะระหว่างออกซิเจนและโลหะจะเป็นพันธะโคเวเลนต์ หรือเป็นคู่อิออนที่เกาะกันแน่น นอกจากนี้แรงผลักรังที่เกิดจากไฟฟ้าสถิตย์ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยา dimerization ของอนุมูลแอนไอออนอิสระเกิดยากขึ้นนั้น ก็จะลดลงในตัวกลางที่ไม่มีขั้ว ขั้นตอน dimerization ก็เกิดได้ตั้งขึ้น คีโตนที่ไม่สมมาตรก็สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้เช่นกัน เช่น

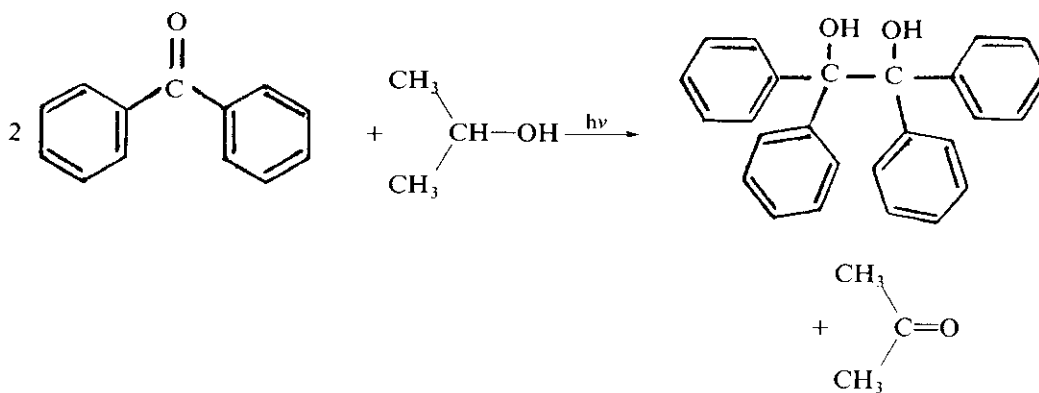


ปฏิกิริยาประเภทนี้อาจเรียกว่า bimolecular reduction หรือ hydrodimerization

2. ปฏิกิริยาคมีไฟฟ้าของคีโตน (Electrolytic reduction)

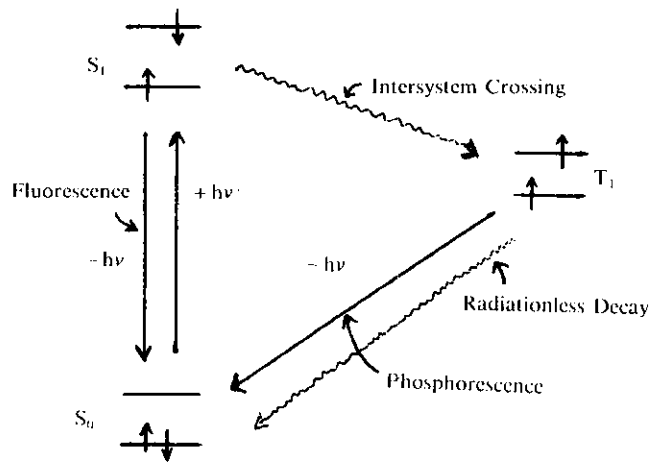
อะโรแมติกคีโตนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยไฟฟ้าในตัวกลาง protic ให้อนุมูล carbinol อนุมูลนี้จะ dimerize ให้ pinacols เช่น





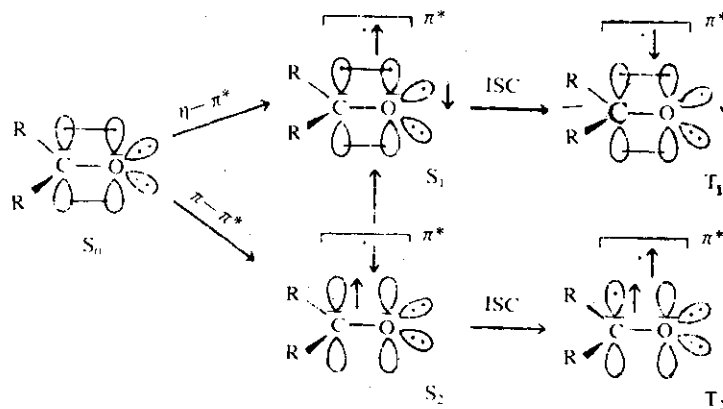
เพื่อความเข้าใจปฏิกิริยานี้ให้ได้ดีขึ้น จึงขอทบทวนเรื่องเคมีโฟโตที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบอะโรแมติกส์โทนก่อน ในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ อิเล็กตรอนทั้งหมดจะอยู่เป็นคู่ในออร์บิทัลที่ไม่ว่าง (occupied orbital) เมื่อโมเลกุลดูดพลังงานจากแสงอุลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม อิเล็กตรอนหนึ่งตัวจะถูกเร้าจากออร์บิทัลที่ไม่ว่างและมีพลังงานสูงสุด (highest occupied orbital) ขึ้นไปอยู่ในออร์บิทัลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด (lowest unoccupied orbital) ในระหว่างการเร้านี้อิเล็กตรอนจะต้องมีค่าสปินคงที่ เพราะการเปลี่ยนสปินในขณะที่เกิดการเร้าทางอิเล็กตรอนนั้นเป็นขบวนการต้องห้าม (forbidden) ทาง quantum mechanic ดังนั้นคู่อิเล็กตรอนทั้งคู่ก็ยังคงสปินในทิศทางตรงข้ามกันเช่นเดิม สภาวะเร้าที่หนึ่งนี้เรียกว่า สภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์ (S_1) มี spin multiplicity ($2S + 1$) เท่ากับหนึ่ง ส่วนสภาวะก่อนเกิดการเร้าทางอิเล็กตรอนนั้น เรียกว่า สภาวะปกติซิงเกิลต์ (S_0)

โมเลกุลในสภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์สามารถกลับคืนสู่สภาวะปกติได้โดยการคายพลังงานแสงซึ่งโมเลกุลได้ดูดกลืนไว้ในตอนต้น ขบวนการนี้เรียกว่า fluorescence นอกจากนี้สภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์อาจเปลี่ยนไปเป็นสภาวะเร้าที่หนึ่งทริปเพิลต์ได้โดยอิเล็กตรอนที่ถูกเร้าเกิดการเปลี่ยนสปิน ทำให้ spin multiplicity เป็น 3 ขบวนการนี้เรียกว่า intersystem crossing สภาวะเร้าทริปเพิลต์มี multiplicity สูงกว่าสภาวะเร้าซิงเกิลต์ดังนั้นจึงมีพลังงานต่ำกว่า (ตามกฎของ Hund) สภาวะเร้าทริปเพิลต์มักจะมีอายุยืนยาวเนื่องจากไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นสภาวะอื่นได้โดยง่าย ถึงอย่างไรก็ตามสภาวะเร้าทริปเพิลต์สามารถคายพลังงานลงสู่สภาวะปกติซิงเกิลต์ได้ ($T_1 \rightarrow S_0$) โดยขบวนการ radiationless decay และขบวนการ phosphorescence ขบวนการแรกเป็นการคายพลังงานในรูปของความร้อนแก่สารละลายที่ล้อมรอบโมเลกุล ส่วนขบวนการหลังเป็นการคายพลังงานในรูปของแสง

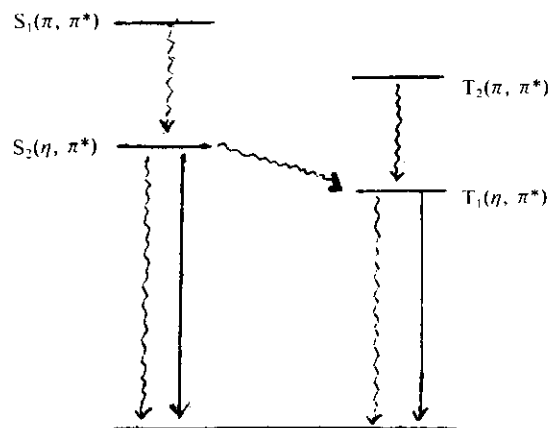


เบนโซฟีโนนเป็นคีโตน สารประกอบคีโตนโดยทั่วไปจะมีสภาวะเร้าซิงเกิลต์ 2 สภาวะ และสภาวะเร้าทริปเพิลต์ 2 สภาวะเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากคีโตนเกิดการเร้าทางอิเล็กตรอน ซึ่งใช้พลังงานต่ำได้ 2 แบบ คือ

1. $\pi-\pi^*$ เป็นการเร้าพายอิเล็กตรอน 1 ตัวในพันธะพายของหมู่คาร์บอนิลไปยังออร์บิทัล π^* ซึ่งเป็นออร์บิทัลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด สภาวะเร้าที่เกิดขึ้นคือ สภาวะเร้าที่สองซิงเกิลต์ (S_2)
2. $n-\pi^*$ เป็นการเร้าอิเล็กตรอน 1 ตัวซึ่งเป็น non-bonded ของออกซิเจนไปยังออร์บิทัล π^* สภาวะเร้าที่เกิดขึ้นคือ สภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์ (S_1)

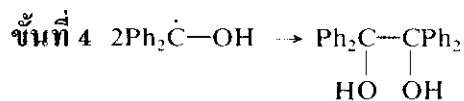
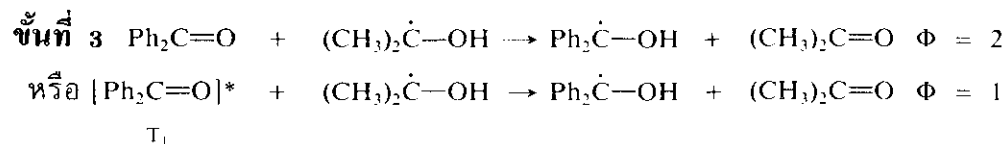
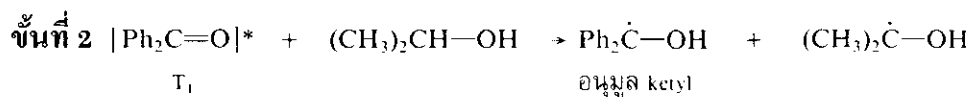
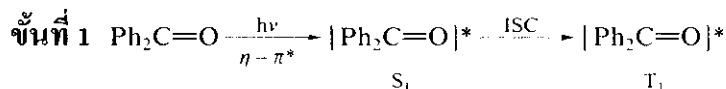


จากการศึกษาทางสเปกโทรสโกปีพบว่า สำหรับคีโตนโดยทั่วไปรวมทั้งเบนโซฟีโนน นั้น สภาวะเร้าที่หนึ่งซึ่งเกิดและทริปเพิลต์มีพลังงานต่ำกว่าสภาวะเร้าที่สองซึ่งเกิดและทริปเพิลต์ดังแสดงให้เห็นในแผนผังพลังงานข้างล่างนี้



เบนโซฟีโนน

ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของเบนโซฟีโนนนั้น ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสภาวะเร้าที่หนึ่ง-ทริปเพิลต์ สภาวะนี้มีคุณลักษณะของอนุมูลที่ออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิลเนื่องจากมีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยวในออร์บิทัล non-bonding จึงทำให้สภาวะเร้าที่หนึ่งทริปเพิลต์นี้ไวต่อปฏิกิริยา และสามารถดึงอะตอมของไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่นที่ให้ไฮโดรเจนได้ เกิดเป็นอนุมูล diphenylhydroxymethyl อนุมูลนี้จะ dimerize ให้ benzpinacol ดังกลไกข้างล่างนี้



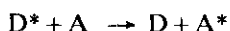
ประสิทธิภาพของกระบวนการทางแสงอาจแสดงได้ด้วย quantum yield (Φ) ซึ่งหมายถึง

$$\Phi = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลที่เกิดกระบวนการทางแสง}}{\text{จำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน}}$$

ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของเบนโซฟีโนน โดยปกติ quantum yield จะเป็นหนึ่ง แต่เมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์หรือความเข้มข้นของแสงสูง quantum yield จะเข้าใกล้สอง นั่นคือ การดูดกลืนแสงแต่ละควอนตัมจะทำให้เบนโซฟีโนน 2 โมเลกุลเปลี่ยนไปเป็นอนุมูลหรือเกิดกระบวนการทางแสง

การส่งผ่านพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic energy transfer)

การส่งผ่านพลังงานอิเล็กทรอนิกส์เป็นกระบวนการที่มีการเปลี่ยนสถานะเร้าทางอิเล็กทรอนิกส์จากโมเลกุลในสถานะเร้าซึ่งเป็นตัวให้พลังงาน (donor, D) ไปยังโมเลกุลซึ่งเป็นตัวรับพลังงาน (acceptor, A) โมเลกุลซึ่งเป็นตัวรับพลังงานนี้จะทำหน้าที่เป็น quencher ในปฏิกิริยาเคมีโฟโต ดังนั้น quencher จึงเป็นตัวที่ทำให้โมเลกุลซึ่งอยู่ในสถานะเร้ากลับมาอยู่สถานะปกติ

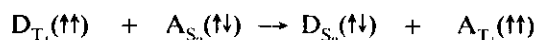


การส่งผ่านพลังงานจากตัวให้ ในสถานะซิงเกิลต์และทริปเพิลต์ให้แก่ตัวรับนั้น อาจเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ คือ

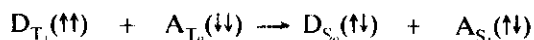
ขบวนการที่ 1 การส่งผ่านพลังงานซิงเกิลต์ ตัวรับอยู่ในสถานะปกติซิงเกิลต์ ทำหน้าที่เป็น quencher ของตัวให้ในสถานะเร้าซิงเกิลต์ ทำให้ได้ตัวให้ในสถานะปกติซิงเกิลต์ และตัวรับในสถานะเร้าซิงเกิลต์



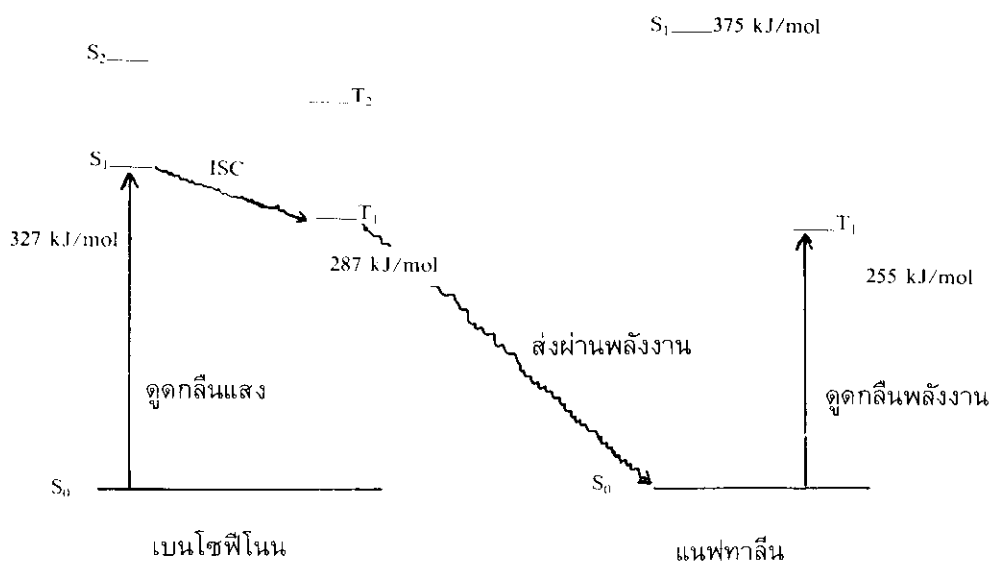
ขบวนการที่ 2 การส่งผ่านพลังงานทริปเพิลต์ ตัวรับอยู่ในสถานะปกติซิงเกิลต์ ทำหน้าที่เป็น quencher ของตัวให้ในสถานะเร้าทริปเพิลต์ ทำให้ได้ตัวให้ในสถานะปกติซิงเกิลต์ และตัวรับในสถานะเร้าทริปเพิลต์



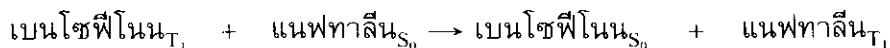
ขบวนการที่ 3 ตัวรับอยู่ในสถานะปกติทริปเพิลต์ ทำหน้าที่เป็น quencher ของตัวให้ในสถานะเร้าทริปเพิลต์ ทำให้ได้ตัวให้ในสถานะปกติซิงเกิลต์และตัวรับในสถานะเร้าซิงเกิลต์



ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของเบนโซฟีโนนนั้น สามารถทำการทดลองเพื่อแสดงการส่งผ่านพลังงานและแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสภาวะเร้าที่หนึ่งทริปเพิลต์ของเบนโซฟีโนน โดยถ้าในส่วนผสมของปฏิกิริยามีแอฟทาลีนอยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้น เนื่องจากแอฟทาลีนจะเป็น quencher ยับยั้งปฏิกิริยารีดักชันโดยเบนโซฟีโนนในสภาวะเร้าส่งผ่านพลังงานให้แอฟทาลีนแล้วกลับคืนสู่สภาวะปกติ ปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนจากตัวทำละลายจึงไม่เกิด และไม่มีอนุมูล ketyl เกิดขึ้น



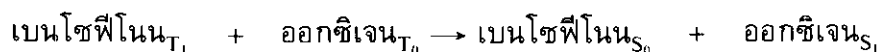
การส่งผ่านพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นเป็นการส่งผ่านพลังงานทริปเพิลต์ (ขบวนการที่ 2) ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะเร้าทริปเพิลต์ของแอฟทาลีน (T_1) มีพลังงานต่ำกว่าสภาวะเร้าทริปเพิลต์ (T_1) ของเบนโซฟีโนน (ดูแผนผังพลังงานข้างต้น) ดังนั้นจึงเกิดการส่งผ่านพลังงานทริปเพิลต์จากเบนโซฟีโนนไปยังแอฟทาลีนได้ พลังงานเพียงพอที่จะเร้าแอฟทาลีนในสภาวะปกติขึ้นไปอยู่ในสภาวะเร้าที่หนึ่งทริปเพิลต์ได้



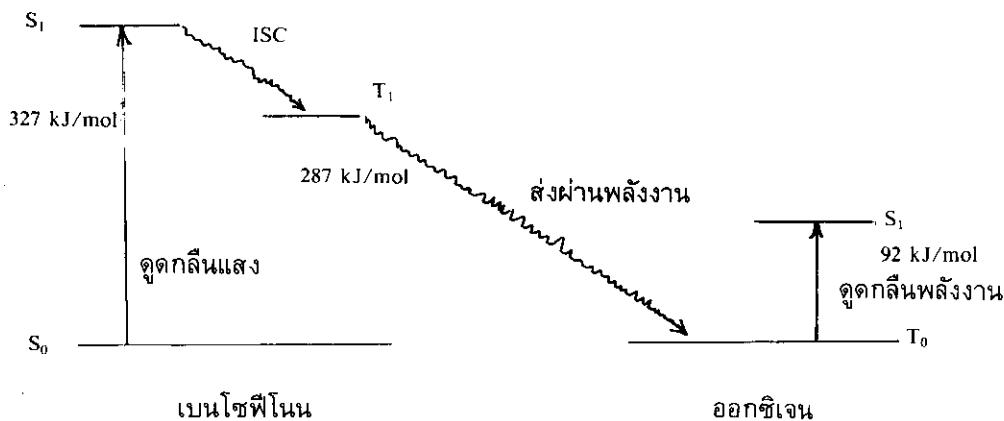
แต่สภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์ (S_1) ของแอฟทาลีนนั้นมีพลังงานสูงกว่าสภาวะเร้าซิงเกิลต์ (S_1) ของเบนโซฟีโนน การส่งผ่านพลังงานซิงเกิลต์ (ขบวนการที่ 1) จากเบนโซฟีโนนไปยังแอฟทาลีนจึงไม่สามารถเกิดขึ้นได้

สรุปได้ว่าการที่แนฟทาลีนสามารถยับยั้งปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของเบนโซฟีโนนได้ โดยเกิดการส่งผ่านพลังงานทริปเพิลต์แสดงว่า ปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันนี้เกิดที่สภาวะเร้าที่หนึ่ง ทริปเพิลต์ของเบนโซฟีโนน เพราะถ้าเกิดที่สภาวะเร้าซิงเกิลต์ของเบนโซฟีโนนแล้ว แนฟทาลีน ย่อมไม่สามารถยับยั้งปฏิกิริยาได้โดยการส่งผ่านพลังงานซิงเกิลต์ดังได้อธิบายแล้วข้างต้น

นอกจากแนฟทาลีนแล้วยังมีออกซิเจนซึ่งเป็น quencher ในปฏิกิริยานี้เช่นกัน โมเลกุลของออกซิเจนซึ่งอยู่ในสภาวะปกติทริปเพิลต์เมื่อชนกับโมเลกุลของเบนโซฟีโนนในสภาวะเร้าทริปเพิลต์ จะเกิดการส่งผ่านพลังงานทำให้ออกซิเจนถูกเร้าขึ้นไปอยู่ในสภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์ (ขบวนการที่ 3)

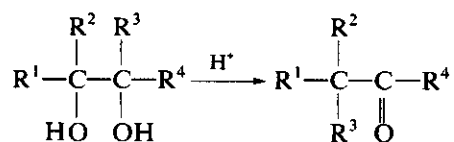


ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะเร้าที่หนึ่งซิงเกิลต์ของออกซิเจนมีพลังงานต่ำกว่าสภาวะเร้าทริปเพิลต์ของเบนโซฟีโนน (ตามแผนผังพลังงานข้างล่าง) และสภาวะเร้าที่หนึ่งทริปเพิลต์ของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ ดังนั้นออกซิเจนจึงเป็น quencher ในปฏิกิริยาเคมีโฟโตทั่ว ๆ ไป



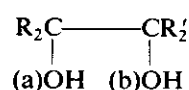
ในการเตรียม pinacol จึงต้องระวังไม่ให้มีอากาศอยู่ภายในภาชนะที่ใส่ส่วนผสมของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้กับ 1,2-diols ทั่วไป ไม่ใช่แต่เฉพาะ pinacolone เท่านั้น



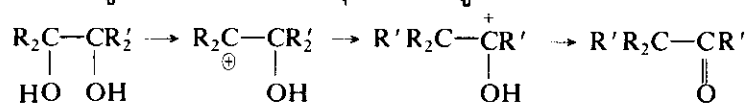
หมู่ที่เคลื่อนย้ายอาจเป็นหมู่อัลคิล หมู่อะริลหรือไฮโดรเจน 1,2-diol ที่มีหมู่ต่างกัน อาจให้สารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่าหนึ่งชนิดขึ้นอยู่กับว่าหมู่ใดเป็นหมู่ที่เคลื่อนย้าย ถ้าหมู่ R อย่างน้อย 1 หมู่เป็นไฮโดรเจน สารผลิตภัณฑ์อาจจะเป็นอัลดีไฮด์ได้ โดยเฉพาะเมื่อทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่ไม่รุนแรง

ในการทำนายว่าหมู่ใดเป็นหมู่ที่เคลื่อนย้ายตำแหน่งนั้น ประการแรกต้องพิจารณาก่อนว่าหมู่ไฮดรอกซิลหมู่ใดหลุดออกเป็นโมเลกุลของน้ำ เพราะการจัดเรียงตัวใหม่จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อหมู่ไฮดรอกซิลหลุดออกจากคาร์บอนอะตอมหนึ่งก่อน หมู่ที่เคลื่อนย้ายจะเป็นหมู่ที่ติดอยู่กับคาร์บอนอีกอะตอมหนึ่ง ในการพิจารณาว่าหมู่ไฮดรอกซิลหมู่ใดจะหลุดออกนั้นวิธีที่ง่ายที่สุดคือศึกษาปฏิกิริยาของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็น



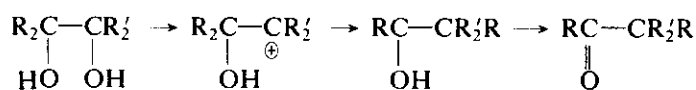
ปฏิกิริยาอาจเกิดได้สองแบบคือ

แบบที่ 1 หมู่ไฮดรอกซิล (a) หลุดออก หมู่ R' เคลื่อนย้าย



(3)

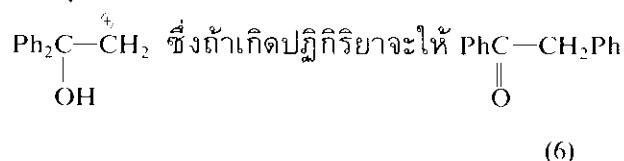
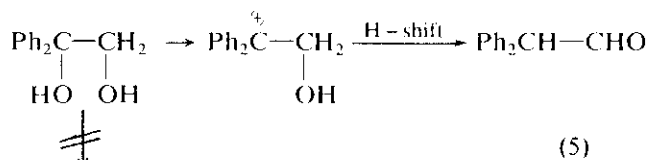
แบบที่ 2 หมู่ไฮดรอกซิล (b) หลุดออก หมู่ R เคลื่อนย้าย



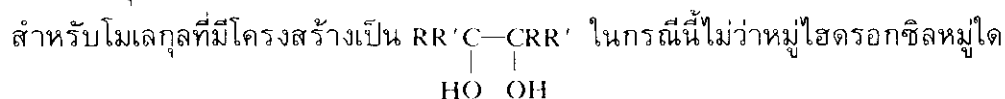
(4)

ถ้าคาร์โบแคตไอออน (3) เสถียรกว่า (4) ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นแบบแรก แต่ถ้าคาร์โบแคตไอออน (4) เสถียรกว่า (3) ปฏิกิริยาจะเป็นแบบหลัง ตัวอย่างเช่น

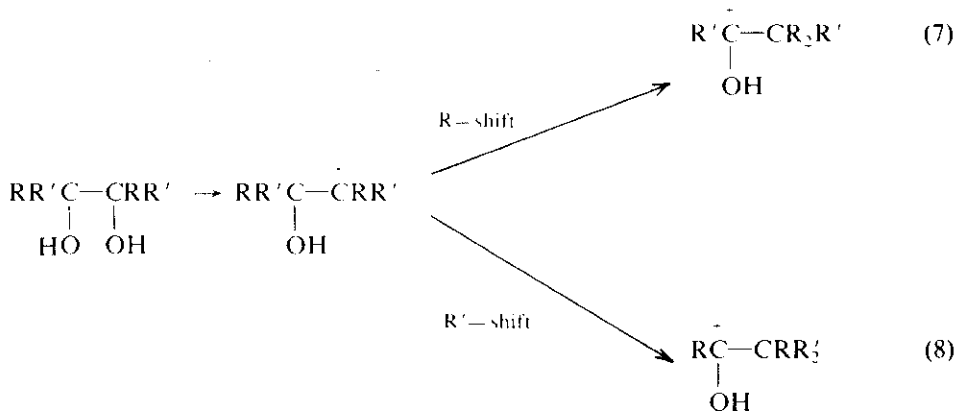
1,1 – diphenylethanediol ให้สารผลิตภัณฑ์เป็น diphenylacetaldehyde (5) แต่ไม่ให้ phenylacetophenone (6)



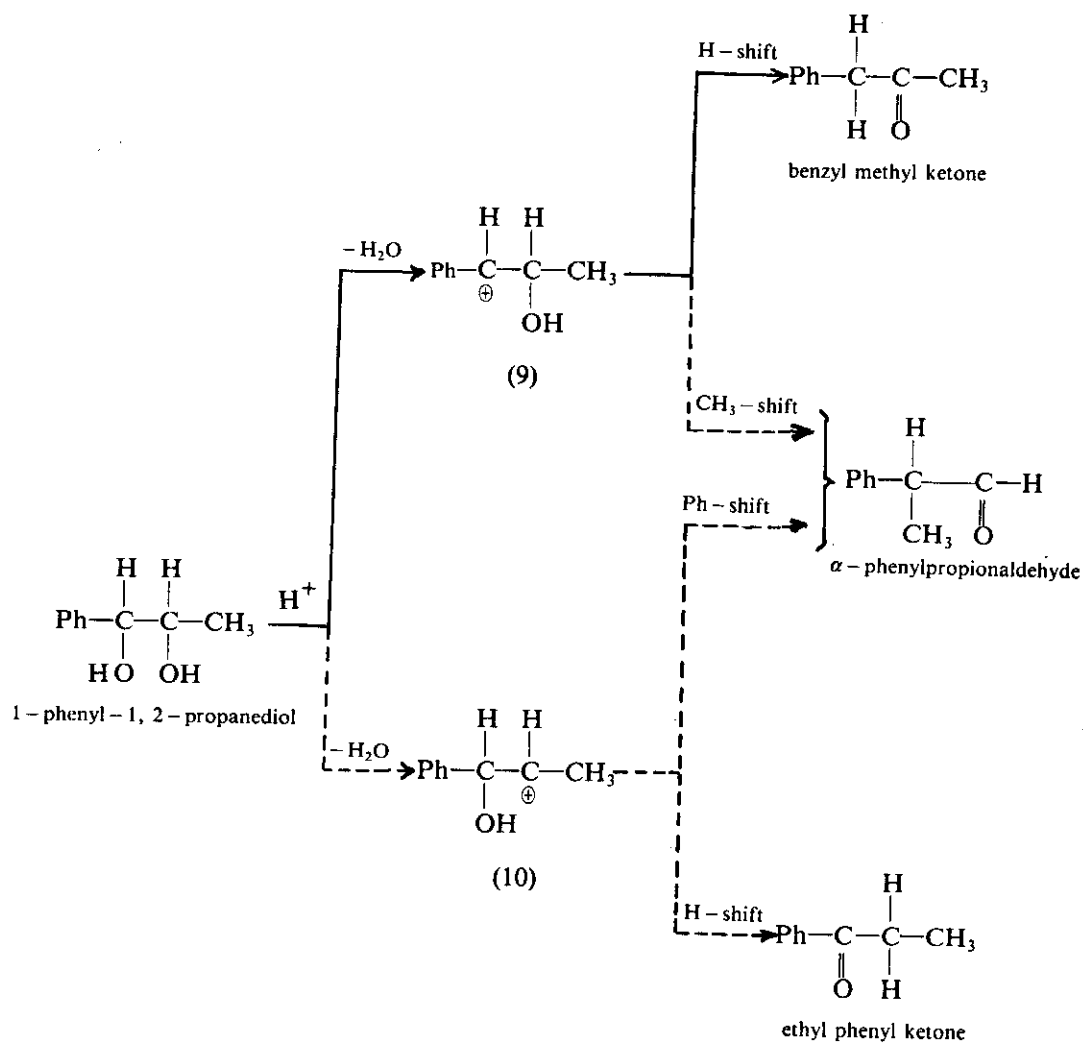
สรุปได้ว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่หลุดออกน่าจะเป็นหมู่ที่เมื่อหลุดออกไปแล้วให้คาร์โบแคตไอออนที่เสถียรที่สุด



จะหลุดออกก็ให้คาร์โบแคตไอออนตัวเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถเปรียบเทียบแนวโน้มในการเคลื่อนย้ายที่ของ R และ R' ได้ มีองค์ประกอบหลายประการซึ่งเป็นตัวกำหนดว่าหมู่ใดน่าจะเคลื่อนย้ายได้มากกว่า องค์ประกอบประการหนึ่งคือ ความเสถียรของไอออนบวก (7) หรือ (8) ที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดการเคลื่อนย้าย

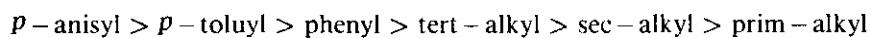


หมู่ที่เคลื่อนย้ายยอมเป็นหมู่ที่เมื่อเคลื่อนย้ายแล้วทำให้เกิดไอออนบวกที่เสถียรที่สุด ตัวอย่างของปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ของ 1,2 – diol ที่อาจให้สารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า 1 ชนิด เช่น

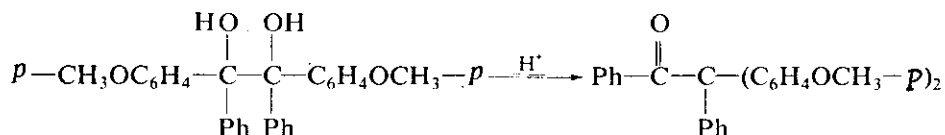
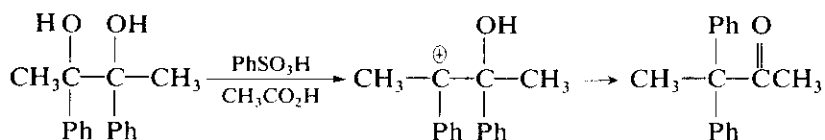


เนื่องจากคาร์โบแคตไอออน (9) เสถียรกว่าคาร์โบแคตไอออน (10) และในขั้นที่สองไฮโดรเจนเป็นอะตอมที่เคลื่อนย้าย ดังนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ benzyl methyl ketone นอกจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นยังมีองค์ประกอบอื่น ๆ ซึ่งเป็นตัวกำหนดว่าการเคลื่อนย้ายจะเกิดขึ้นอย่างไร เช่น ผลจากขนาดของหมู่ต่าง ๆ (steric effect) ความสามารถเฉพาะตัวในการเคลื่อนย้ายของแต่ละหมู่ สภาวะแวดล้อมของปฏิกิริยา เป็นต้น ดังนั้นจึงไม่สามารถตั้งกฎเกณฑ์ที่แน่นอนลงไปได้ว่าหมู่ใดจะมีแนวโน้มที่จะเคลื่อนย้ายได้มากกว่าหมู่ใดในปฏิกิริยาประเภทนี้ แต่โดยทั่วไปแล้วถ้าไอออนบวกที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายของหมู่ที่ต่างกันนั้นมีเสถียร-

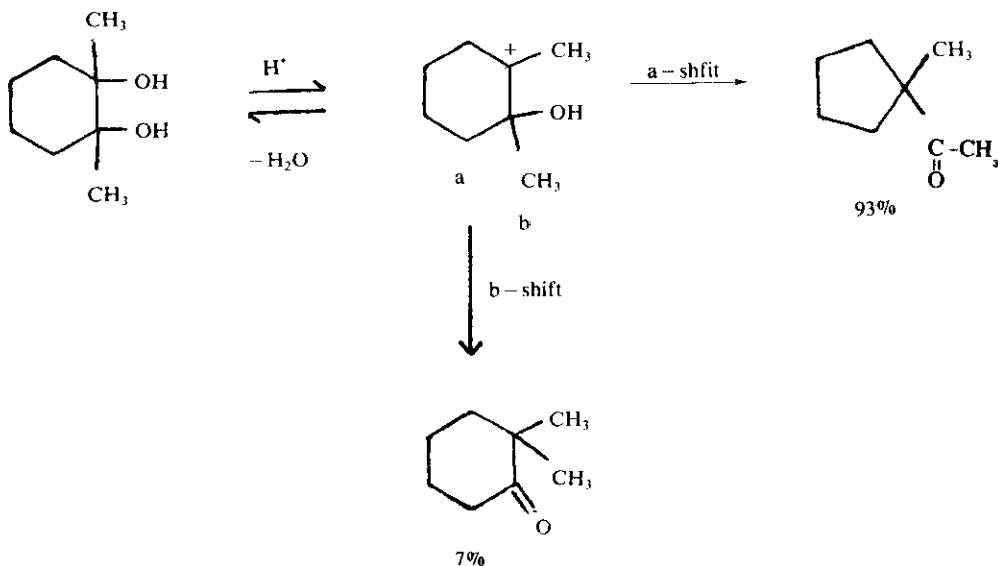
ภาพใกล้เคียงกัน หมู่ที่เคลื่อนย้ายก็มักจะเป็นหมู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ทั้งนี้ เพราะเป็นการเคลื่อนย้ายไปยังคาร์บอนที่ขาดอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงพอจะเรียงลำดับความสามารถในการเคลื่อนย้ายของหมู่ต่าง ๆ ในปฏิกิริยาประเภทนี้ได้ดังนี้



ตัวอย่างเช่น



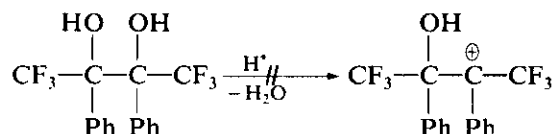
สารประกอบ 1, 2-diol ที่มีโครงสร้างเป็นวงก็สามารถเกิดปฏิกิริยาประเภท pinacol rearrangement นี้ได้เช่นกันดังตัวอย่าง



สารประกอบ pinacol บางตัวไม่สามารถเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ในสภาวะปกติทั่วไป

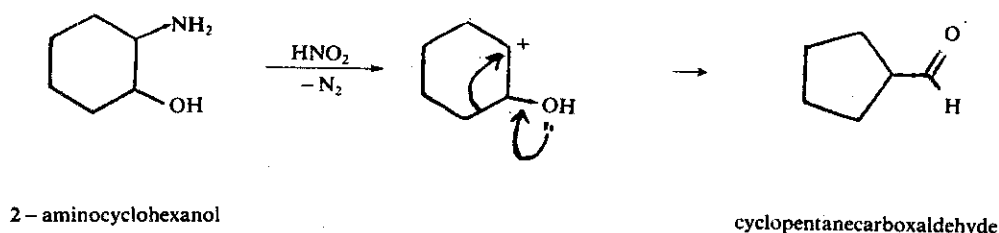
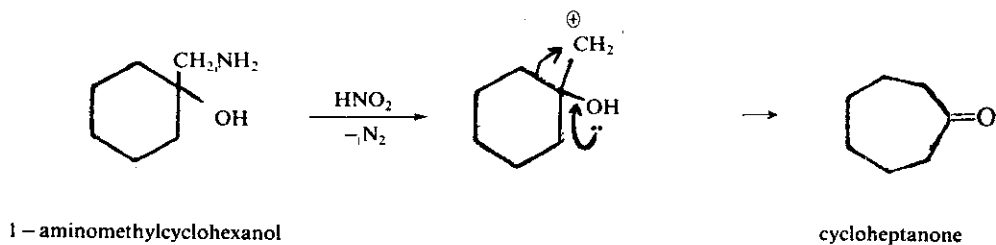
ได้ เช่น $\text{CF}_3-\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})-\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})-\text{CF}_3$ ทั้งนี้เนื่องจาก $-\text{CF}_3$ เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนอย่างมากทำให้

สารมัธยันตร์คือ คาร์โบแคตไอออนที่เกิดขึ้นไม่เสถียรจึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้



นอกจากนี้สารมัธยันตร์ในปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ของ pinacol บางตัวอาจมีเสถียรภาพต่ำเนื่องจากสาเหตุอื่น เช่น เป็นคาร์โบแคตไอออนชนิดปฐมภูมิ ทำให้ไม่อาจเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ในสภาวะปกติ แต่ก็สามารถทำให้เกิดสารมัธยันตร์ประเภทนี้ได้โดยเปลี่ยนสารตั้งต้นจาก pinacol เป็นเอมีน แล้วทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก

ปฏิกิริยานี้เรียกว่า amino - pinacol rearrangement มีประโยชน์มากในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ โดยเฉพาะเมื่อต้องการเพิ่มหรือลดวงของสารประกอบที่เป็นวง ดังตัวอย่างทั้งสองข้างล่างนี้



การทดลอง

การเตรียม benzpinacol

การทดลองนี้สามารถทำร่วมกับการทดลองในบทที่ 10 ได้ เนื่องจากใช้เวลาประมาณ ½ ชั่วโมง ในตอนต้นชั่วโมงปฏิบัติการแล้วทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ จึงทำการทดลองต่อ

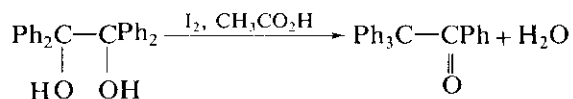
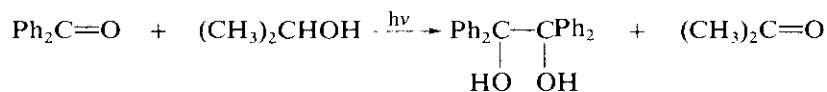
ใส่ benzophenone ในขวดคอแคบขนาด 50 มล. 2 ใบ ๆ ละ 2.5 กรัม ใส่เนฟทาลีน 2.5 กรัมในขวดใบที่หนึ่ง (ปิดฉลากขวดใบที่ 1 และ 2) เติม 2-propanol 10 มล. ลงในขวดทั้งสอง อุณหภูมิทั้งสองในเครื่องอังน้ำให้ของแข็งละลายจนหมด ทิ้งให้เย็นแล้วเติม 2-propanol ลงไปจนเต็มขวดทั้งสองใบ ปิดจุกขวดด้วยจุกยางให้แน่น วางขวดในบีกเกอร์ใบใหญ่แล้วนำไปวางในที่ที่ได้รับแสงสว่างจากดวงอาทิตย์โดยตรง เป็นเวลา 1 สัปดาห์ (ให้ขวดทั้งสองได้รับแสงสว่างเท่าเทียมกัน)

หลังจาก 1 สัปดาห์ จะสังเกตเห็นมีผลึกสีขาวเกิดขึ้นในขวดใบที่สอง แต่ไม่มีผลึกในขวดใบที่หนึ่ง ซึ่งมีเนฟทาลีนบรรจุอยู่ กรองผลึกที่ได้ด้วยเครื่องกรองดูด ทำให้แห้ง ชั่งน้ำหนักหาจุดหลอมเหลว ผลึกที่ได้จะบริสุทธิ์ ไม่จำเป็นต้องตกผลึกใหม่ จุดหลอมเหลวของ benzpinacol เท่ากับ 186–188°C

การเตรียม benzpinacolone

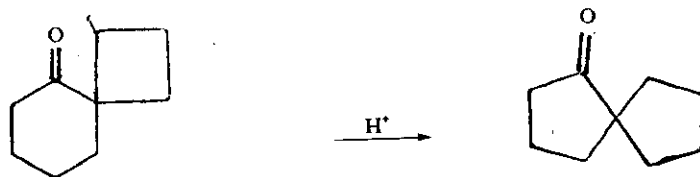
ใส่ benzpinacol ที่ได้จากการทดลองที่ 1 ในขวดก้นกลมขนาด 100 มล. ประมาณ 1.5 กรัม เติมกรดแอสติค (glacial) 8 มล. และไอโอดีน 1 เกลิต รีฟลักซ์ประมาณ 10 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็นเติมเอธานอล 8 มล. เขย่าขวด กรองผลึกที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องกรองดูด ล้างผลึกด้วยเอธานอลที่เย็น เพื่อล้างไอโอดีนออก จะได้ผลึกใสไม่มีสี ชั่งน้ำหนักและหาจุดหลอมเหลว จุดหลอมเหลวของ benzpinacolone = 179–180°C ตกผลึกใหม่ในเอธิลอะซีเตต

สมการของปฏิกิริยาทั้งหมด



คำถามท้ายบท

1. เขียนกลไกที่สมเหตุสมผลของปฏิกิริยานี้

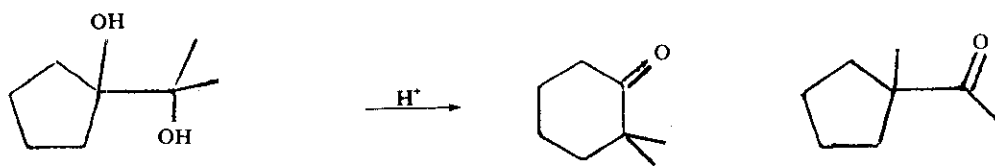


2. ในการทดลองเตรียม pinacol โดยปฏิกิริยาเคมีโพโดนั้น

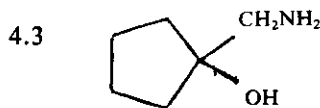
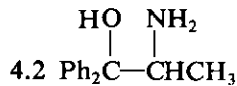
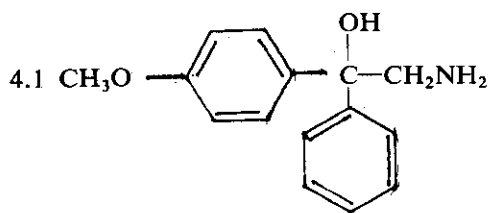
2.1 เหตุใดจึงต้องเติมตัวทำละลายจนเต็มขวดก่อนปิดจุก

2.2 ขวดที่ใส่แนฟทาซีนและขวดที่ไม่ใส่ให้ผลต่างกันอย่างไร เพราะเหตุใด

3. เหตุใดสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้จะจึงเป็นของผสมของสาร 2 ชนิด พร้อมทั้งเขียนกลไกประกอบคำอธิบาย



4. เขียนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบต่อไปนี้กับกรดไนตริก



เอกสารอ้างอิง

1. R. Adams, J.R. Johnson and C.F. Wilcox, Jr., "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", 7th ed., London : Macmillan, 1979.
2. J. March, "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structures", 3 rd ed., New York : John Wiley & Sons, 1985.
3. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, and R.G. Engel, "Introduction to Organic Laboratory Techniques", New York : W.B. Saunders, 1978.

