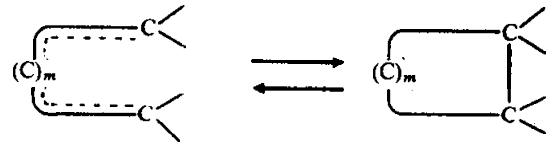
บทที่ 6 ELECTROCYCLIC REACTIONS

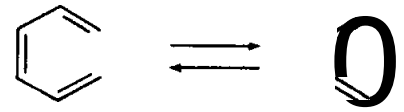
electrocyclic reactions เป็นกระบวนการซึ่งพันธะ 1 พันธะเกิดขึ้นระหว่างด้านปลายทั้งสองของ conjugated π-system หรือเป็นกระบวนการที่กลับกับที่กล่าวมานี้ โดยเราอาจใช้คำว่า "electrocyclic closure" และ "electrocyclic opening" ของวง ตามลำดับ ถ้าเป็น electrocyclic closure (หรือ cyclization) ของวง ส่วนที่เป็นสายเปิด (open chain) ซึ่งมี $n\pi$ electrons จะกลายเป็นส่วนที่เป็นวง ซึ่งมี $(n-2)$ π electrons + 2σ electrons ส่วน electrocyclic opening ของวงจะเป็นกระบวนการตรงกันข้าม เราอาจเขียนแทนในกรณีทั่ว ๆ ไปของปฏิกิริยานี้ได้ดังนี้



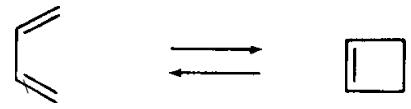
$n\pi\ e^-$ $(n-2)\pi + 2\sigma\ e^-$

ตัวอย่าง

m = 4, n = 6



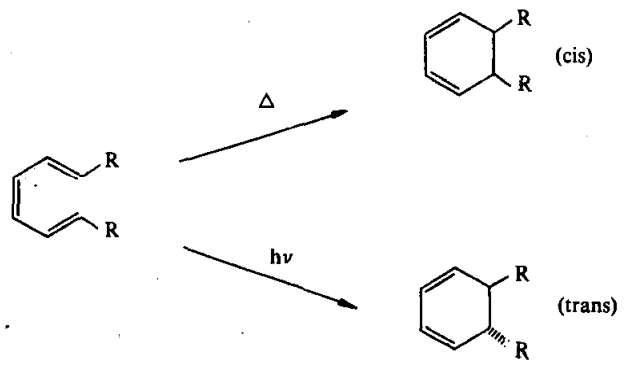
m = 2, n = 4



m = 1, n = 2

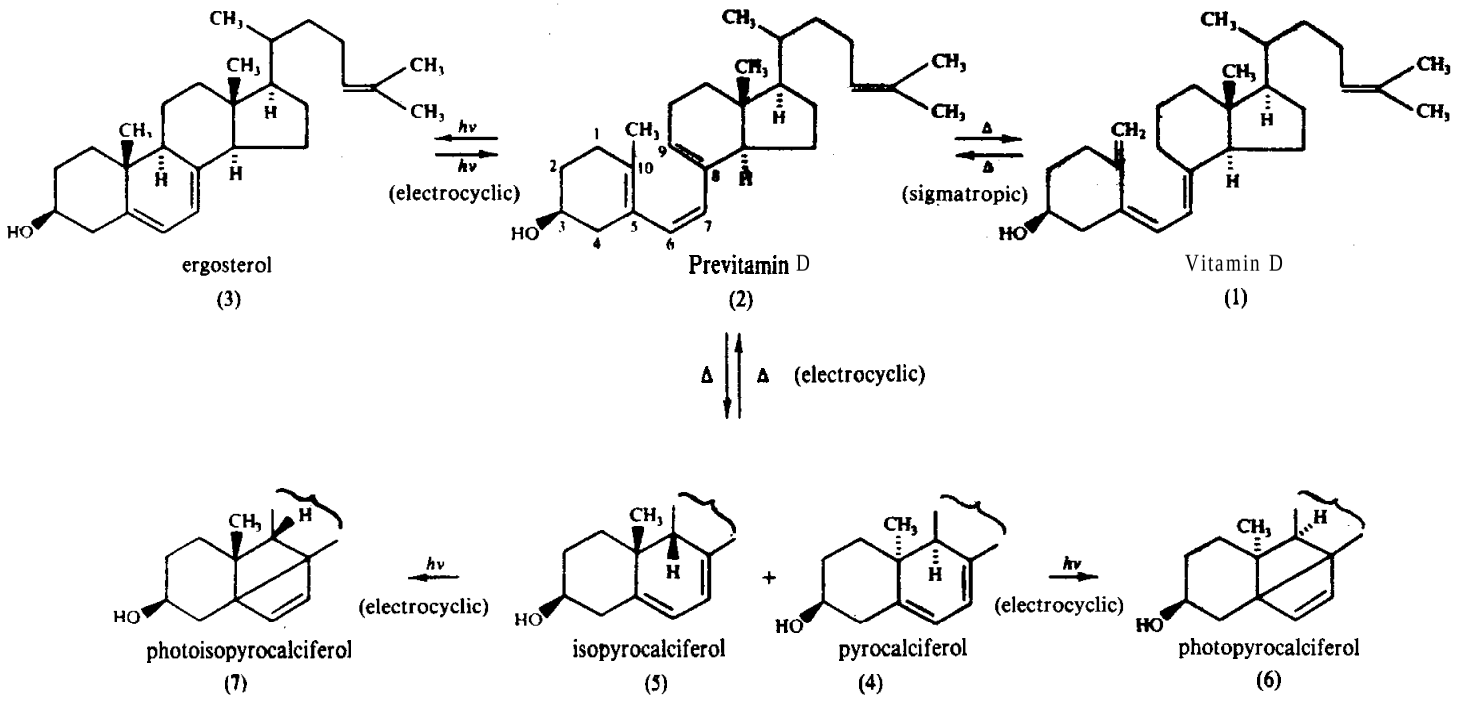
6.1 Stereochemistry ของปฏิกิริยาเพริไซคลิก

ในเคมีอินทรีย์ มีปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาของโอเลฟินที่เกิดขึ้นโดยมีกลไกเป็นแบบ concerted ปฏิกิริยานี้อาจเกิดขึ้นโดยใช้ความร้อนหรือใช้แสง ดังตัวอย่างต่อไปนี้

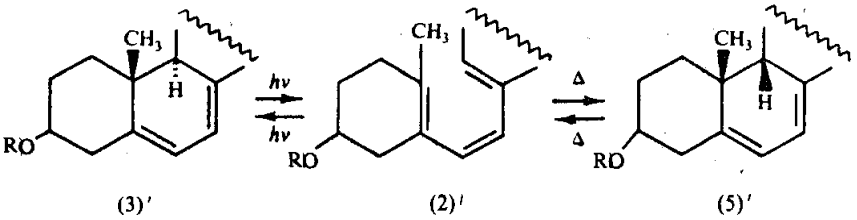


จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาประเภทนี้ยัง stereospecific ด้วย ฉะนั้น การที่จะนำปฏิกิริยาเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์ เราจะต้องสามารถทำนายได้ว่า สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นควรมี stereochemistry เป็นเช่นไร

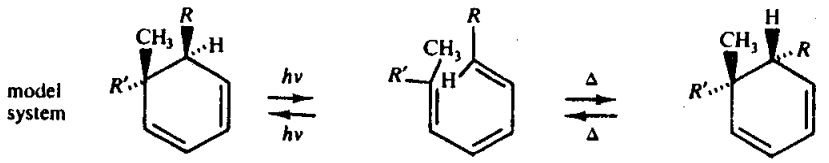
ตัวอย่างที่จะแสดงให้เห็นความสำคัญของปฏิกิริยาชนิดนี้ได้แก่เคมีที่เกี่ยวกับวิตามิน D (1) มีปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาที่เป็นชนิด concerted และ stereospecific โดยใช้ความร้อน และแสง previtamin D(2) จะเกิดปฏิกิริยาการปิดวง (cyclization) โดยใช้แสงไปเป็น ergosterol (3) ซึ่งมีไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง 9 และหมู่เมธิลที่ตำแหน่ง 10 อยู่แบบ *trans* แต่ถ้าให้เกิดปฏิกิริยาการปิดวงโดยการใช้ความร้อนจะได้ pyrocalciferol (4) และ isopyrocalciferol (5) ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 9 และ 10 อยู่ แบบ *cis* ปฏิกิริยาโฟโตเคมีของระบบไดอีน (diene system) ใน pyrocalciferol และ isopyrocalciferol จะต่างไปจากการเปลี่ยนจาก ergosterol ไปเป็น previtamin D กล่าวคือ จะเกิดการ isomerization ไปเป็น cyclobutene derivative คือ photopyrocalciferol (6) และ photoisopyrocalciferol (7)


hν
hν
(electrocyclic)
Δ
Δ
(sigmatropic)
ergosterol
(3)
Previtamin D
(2)
Vitamin D
(1)
Δ
Δ
(electrocyclic)
hν
(electrocyclic)
hν
(electrocyclic)
photoisopyrocalciferol
(7)
isopyrocalciferol
(5)
pyrocalciferol
(4)
photopyrocalciferol
(6)

ลองกลับไปพิจารณารายละเอียดของการปิดวงของ previtamin D ไปเป็น ergosterol (โดยใช้แสง) และ isopyrocalciferol (โดยใช้ความร้อน) กันอีกครั้งหนึ่ง สิ่งสำคัญของระบบในสารตั้งต้น คือ ไทรอีน (triene) ที่คอนจุเกตกัน และในสารผลิตภัณฑ์คือไดอีน (diene) เนื่องจากมีปฏิกิริยา stereospecific ที่คล้ายคลึงกันนี้เกิดขึ้นใน cyclohexadiene–hexatriene system อื่น ๆ ด้วย เราจะเขียนสารต่าง ๆ ดังกล่าวให้เหลือเพียงโครงสร้างแบบจำลอง (8) – (10)

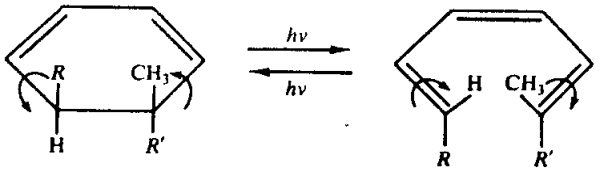


(3)′ (2)′ (5)′

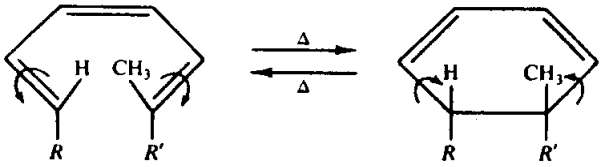


(8) (9) (10)

ถ้าเรามองโมเลกุลในตำแหน่งที่อยู่ในระนาบของวง เราจะเห็นได้ว่าจะต้องมีการหมุน (rotation) ของคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่เกิดขึ้น ทั้งนี้เพราะหมู่แทนที่เหล่านี้วางตัวอยู่ในแนวตั้งฉาก หรือเกือบตั้งฉากกับระนาบของวงของไดอีนในสารตั้งต้น และหมู่แทนที่เหล่านี้อยู่ในระนาบเดียวกับไทรอีนของสารผลิตภัณฑ์ คาร์บอนที่อยู่ทางด้านปลายทั้งสองอาจหมุนไปในทางเดียวกัน หรือหมุนในทางตรงกันข้าม สำหรับกรณีตัวอย่างข้างต้น เราจะเห็นว่า ถ้าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้แสง การหมุนของคาร์บอนทั้งสองจะเป็นไปในทางเดียวกัน ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้ความร้อน การหมุนของคาร์บอนทั้งสองจะเป็นไปในทางตรงกันข้าม นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยการใช้แสงและใช้ความร้อนจะมี stereochemical course ตรงกันข้าม ถ้าพิจารณาระบบจำลองจะเห็นได้ว่าการหมุนไปในทางเดียวกันจะเกิดได้ 2 แบบ (mode) และการหมุนไปในทาง



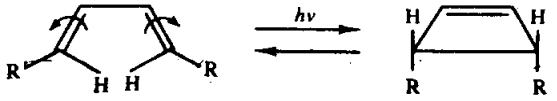
(11) (12)

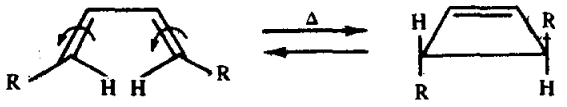


(13) (14)

ตรงกันข้ามจะเกิดได้ 2 แบบเช่นกัน แต่ละกรณีถ้าเราใช้การหมุนแต่ละแบบก็จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มี stereochemistry ต่างออกไป เช่น กรณีหมุนไปทางเดียวกันนั้น (คือ 11) จะหมุนทวนเข็มนาฬิกาทั้ง 2 คาร์บอน ทำให้ได้ (12) แต่ถ้าหมุนอีกแบบหนึ่ง คือ หมุนตามเข็มนาฬิกาทั้ง 2 คาร์บอนจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มี stereochemistry ต่างจาก (12) สำหรับในระบบของสเตอรอยด์ (steroid) มีวงที่เชื่อมติดกันหลายวง จึงมักจะบังคับให้เกิดการหมุนไปทางเดียวกันและหมุนไปทางตรงกันข้ามได้เพียงอย่างละ 1 แบบเท่านั้น

ลองมาพิจารณากระบวนการที่ระบบ 1, 3-butadiene เกิดการปิดวงไปเป็น cyclobutene เช่น จาก isopyrocalciferol (5) ไปเป็น photoisopyrocalciferol (7) ในกรณีนี้ การปิดวงโดยใช้แสงจะเกิดการหมุนไปในทางตรงข้าม และถ้าใช้ความร้อนจะหมุนไปในทางเดียวกัน



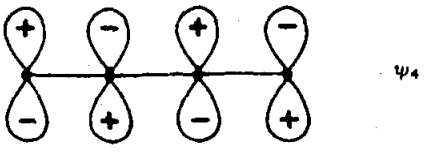


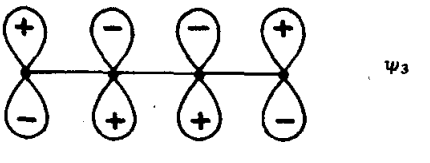
ในการวิเคราะห์ electrocyclic reactions ในแง่ของ conservation of orbital symmetry เราจะใช้ทฤษฎีเข้ามาพิจารณาได้สองอย่าง คือ Frontier orbital approach และ Orbital correlation diagrams นอกจาก 2 วิธีนี้ยังมีวิธีอื่น ๆ เช่น State correlation diagrams แต่จะขอกล่าวถึง 2 วิธีแรก

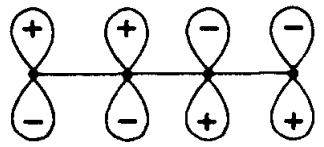
6.2 Frontier orbital approach

วิธี *frontier orbital* นี้ เราพิจารณาเฉพาะออร์บิตัลโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุด ซึ่งมีอิเล็คตรอนอยู่ด้วย (ซึ่งเรียกว่า "frontier orbital") และติดตามดูออร์บิตัลดังกล่าวนี้ไปจนตลอดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของปฏิกิริยานั้น เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีปฏิกิริยาของอะตอม ก็จะเห็นว่า ถ้าเราพิจารณาง่าย ๆ โดยดูการเปลี่ยนแปลงของอิเล็คตรอนวงนอกสุด (outer shell หรือ valency) จะเห็นว่าคล้ายคลึงกัน คืออิเล็คตรอนเหล่านี้จะอยู่ในระดับพลังงานสูงสุดและจะเกิดการเปลี่ยนแปลงใหม่ได้ง่ายที่สุด

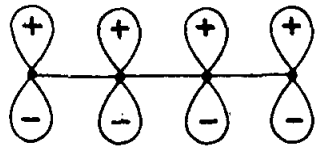
ถ้าเราพิจารณาออร์บิตัลโมเลกุลของ 1, 3-butadiene ทั้ง 4 ออร์บิตัล ดังได้กล่าวมาแล้ว คือ (ในการเขียนมักจะเขียนออร์บิตัลโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดไว้ด้านล่างสุดและออร์บิตัลโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดไว้ด้านบนสุด)







ψ_2



ψ_1

ที่สภาวะปรกติ π อิเล็คตรอนของ butadiene ซึ่งมี 4 ตัว จะอยู่ใน ψ_1 จำนวน 2 ตัว และอยู่ใน ψ_2 อีก 2 ตัว ฉะนั้น ψ_2 จึงเป็นออร์บิตัลที่มีพลังงานสูงสุดซึ่งมีอิเล็คตรอนอยู่ (occupied molecular orbital of highest energy ส่วนใหญ่มักเรียกว่า "highest occupied molecular orbital" ซึ่งเขียนย่อเป็น H.O.M.O. หรือ HOMO) สำหรับออร์บิตัลโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดซึ่งไม่มีอิเล็คตรอนอยู่ เราเรียกว่า "lowest unoccupied molecular orbital" เขียนย่อเป็น L.U.M.O. หรือ LUMO

สภาวะเร้าที่หนึ่ง (first excited state) ของ butadiene ซึ่งมีอิเล็คตรอนอยู่ 4 ตัว นั้น จะอยู่ใน ψ_1 จำนวน 2 ตัว อยู่ใน ψ_2 จำนวน 1 ตัว และอยู่ใน ψ_3 อีก 1 ตัว ฉะนั้น ออร์บิตัลโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดซึ่งมีอิเล็คตรอนอยู่ (HOMO) ได้แก่ ψ_3

เพื่อให้มีความเข้าใจเพิ่มมากขึ้น จงหา HOMO ของระบบต่อไปนี้ ใน (i) สภาวะปรกติ (ii) สภาวะเร้าที่หนึ่ง

(a) 1, 3, 5-hexatriene

(b) 2-propenyl cation $[CH_2{-}CH{-}CH_2]^+$

(c) 2-propenyl anion $[CH_2{-}CH{-}CH_2]^-$

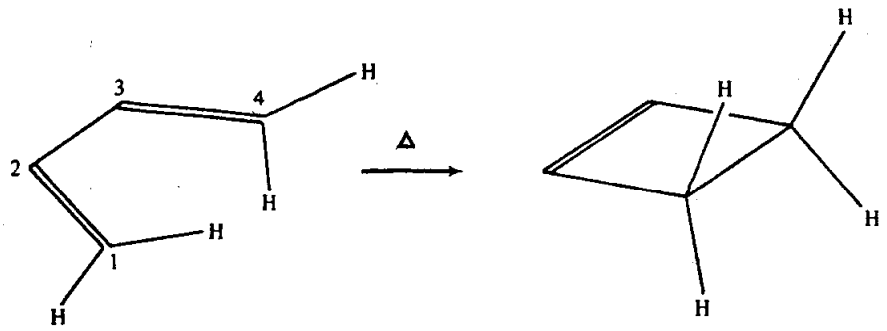
เราจะได้ผลดังนี้

(a) (i) ψ_3 (ii) ψ_4

(b) (i) ψ_1 (ii) ψ_2

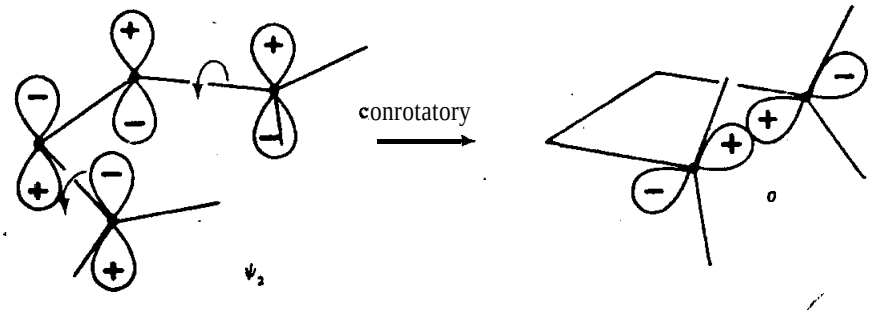
(c) (i) ψ_2 (ii) ψ_3

ถ้าเราทำปฏิกิริยา isomerization ของ butadiene โดยใช้ความร้อนจะได้ cyclobutene โดยพันธะ σ 1 พันธะเกิดขึ้นใหม่ระหว่าง C_1 และ C_4 ของ butadiene

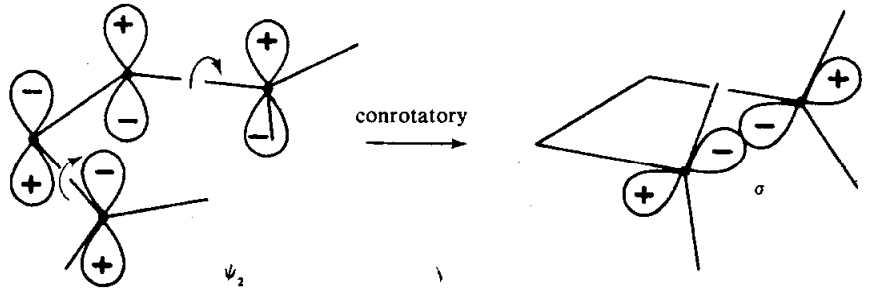


จะเห็นได้ว่าในตอนแรกหมู่แทนที่ (ในที่นี้คือไฮโดรเจน) ที่ C_1 และ C_4 ของ butadiene วางตัวอยู่ในระนาบเดียวกับคาร์บอนอะตอม เมื่อเปลี่ยนไปเป็น cyclobutene แล้วหมู่แทนที่จะเปลี่ยนไปอยู่ทางด้านบนและด้านล่างของระนาบของคาร์บอนอะตอม การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้เกิดขึ้นโดยการหมุนรอบพันธะ C_1—C_2 และ C_3—C_4 ของ butadiene

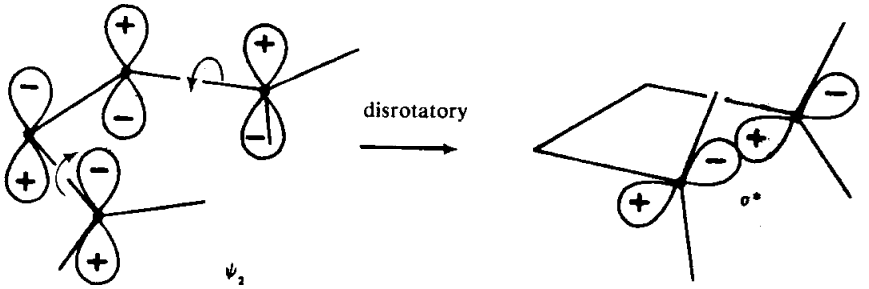
ทิศทางของการหมุนรอบ ๆ พันธะเหล่านี้ เราอาจทำนายได้ว่าหมุนไปทิศทางใด โดยพิจารณา HOMO ของ butadiene คือ ψ_2 การหมุนพันธะทั้งสองไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า conrotatory rotation หรือ conrotation ทำให้ได้พันธะ σ ชนิด bonding ระหว่าง C_1 และ C_4 ของ butadiene จาก ψ_2 ของ butadiene



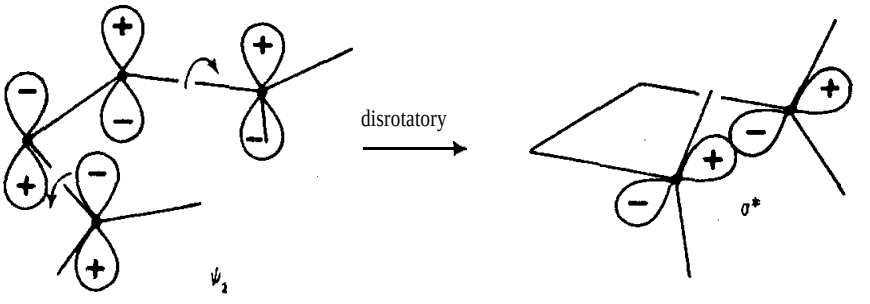
การหมุนแบบ conrotatory ข้างต้นนั้น เป็นการหมุนทวนเข็มนาฬิกา การหมุนแบบ conrotatory อาจเป็นแบบตามเข็มนาฬิกาได้ และได้ผลเช่นเดียวกับกรณีแรก คือได้พันธะ σ ชนิด bonding เช่นกัน



แต่ถ้าการหมุนเกิดขึ้นในทิศตรงกันข้าม เรียกว่า disrotatory rotation หรือ disrotation จะได้พันธะ σ แบบ antibonding ระหว่าง C_1 และ C_4

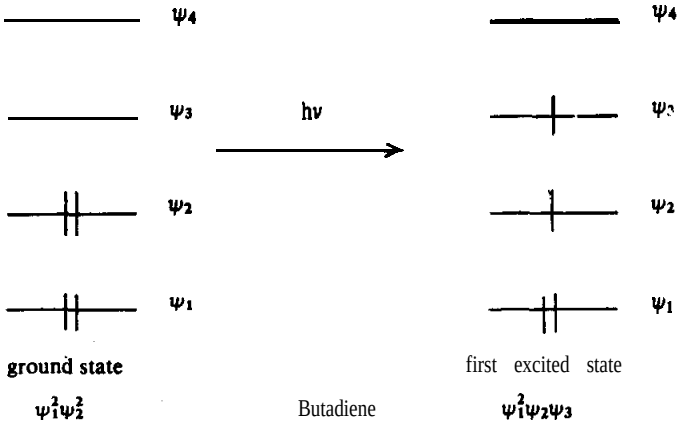


การหมุนแบบ disrotatory อาจเกิดขึ้นได้อีกแบบหนึ่งคือหมุนในทิศตรงกันข้ามกับข้างต้น จะได้พันธะ σ ชนิด antibonding เช่นเดียวกัน

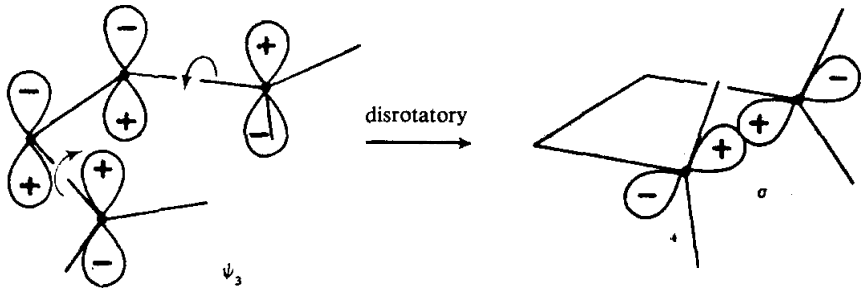


จากข้างต้น เราสามารถสรุปได้ว่า การหมุนแบบ conrotatory ของ ψ_2 ใน 1, 3-butadiene จะได้พันธะ σ ใน cyclobutene นั่นคือ อิเล็คตรอนชนิด bonding จำนวน 2 ตัว ใน butadiene จะเปลี่ยนไปเป็นอิเล็คตรอนชนิด bonding จำนวน 2 ตัว ใน cyclobutene ส่วนการหมุนแบบ disrotatory ของ butadiene จะทำให้อิเล็คตรอนทั้ง 2 ตัว ไปอยู่ใน ออร์บิตัลที่มีพลังงานสูงกว่ามาก ฉะนั้น สำหรับการเปลี่ยนแปลงโดยใช้ความร้อน (ซึ่งเกี่ยวข้องกับ configuration ของอิเล็คตรอนในสภาวะปรกติ) จะเกิดแบบ conrotatory

ถ้าเราทำปฏิกิริยา isomerization ของ butadiene ไปเป็น cyclobutene โดยใช้แสง ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นจาก butadiene ในสภาวะเร้าที่หนึ่ง กล่าวคือ HOMO ของสภาวะเร้าที่หนึ่งของ butadiene เป็น ψ_3 เพราะอิเล็คตรอน 1 ตัว จาก ψ_2 ถูกเร้าให้ไปอยู่ที่ ψ_3



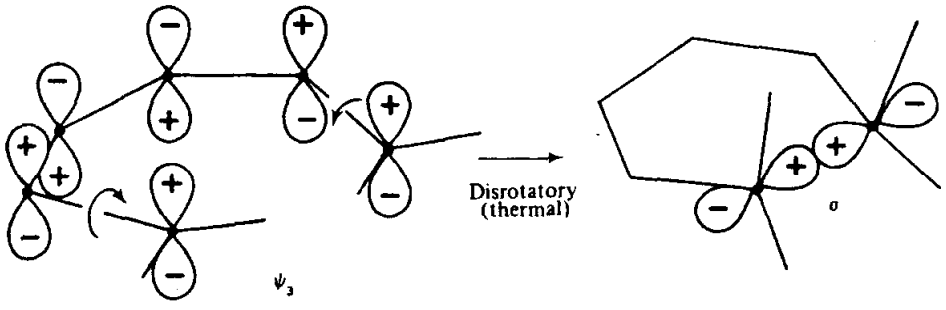
ฉะนั้น การที่จะหมุนเพื่อให้ได้พันธะ σ ชนิด bonding ใน cyclobutene นั้น จะต้องหมุนแบบ disrotatory ดังนี้



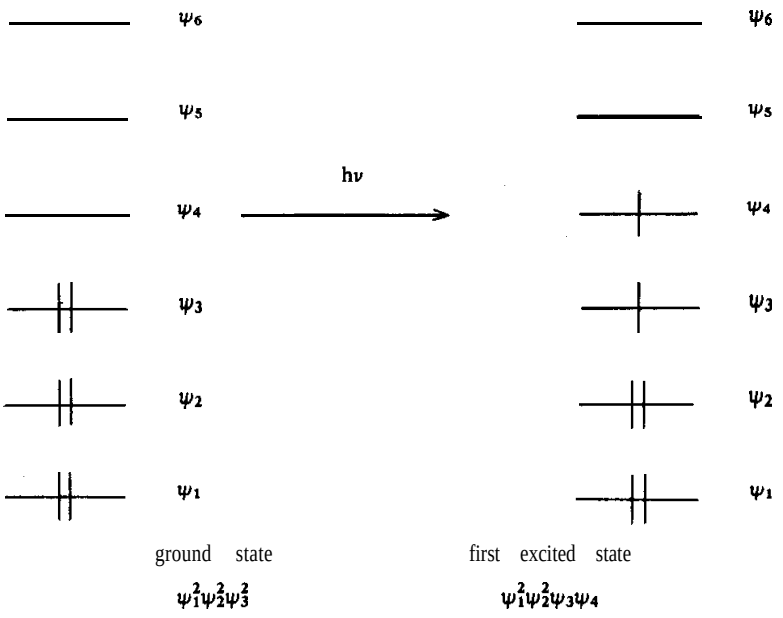
จากการพิจารณา HOMO ของระบบดังกล่าวข้างต้น ทำให้เราสามารถทำนายได้ว่า การที่จะเกิดพันธะ σ แบบ bonding ระหว่างปลายทั้งสองด้านของระบบ π ได้นั้น จะต้องมีการหมุนแบบใด เช่น กรณี *cis*-1, 3, 5-hexatriene เปลี่ยนไปเป็น 1, 3-cyclohexadiene

1, 3, 5-hexatriene มี ออร์บิตัลโมเลกุล π รวม 6 ออร์บิตัล โดยมีเครื่องหมายของ wave function ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ที่สภาวะปรกติ 1, 3, 5-hexatriene จะมีการจัดเรียงของอิเล็คตรอนเป็น $\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2$ ฉะนั้น ψ_3 จึงเป็น HOMO นั่นคือ เราจะพิจารณาออร์บิตัลโมเลกุล ψ_3 ซึ่งจะเห็นว่า การที่จะได้พันธะ σ ชนิด bonding เกิดขึ้นเพื่อได้ 1, 3-cyclohexadiene นั้น จะต้องมีการหมุนแบบ disrotatory ฉะนั้น ปฏิกิริยา isomerization ของ 1, 3, 5-hexatriene ไปเป็น 1, 3-cyclohexadiene โดยการใช้ความร้อน จะเกิดการหมุนแบบ disrotatory

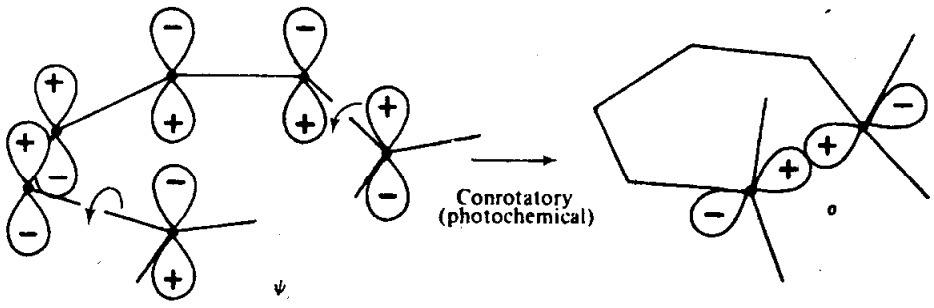


ส่วนที่สภาวะเร้าที่หนึ่ง อิเล็คตรอน 1 ตัวจาก ψ_3 ของสภาวะปรกติจะเลื่อนไปอยู่ที่ ψ_4 ฉะนั้น HOMO ของสภาวะเร้าที่หนึ่งของ 1, 3, 5-hexatriene คือ ψ_4



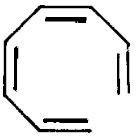
I, 3, 5-Hexatriene

ซึ่งการที่จะเกิดพันธะ σ ชนิด bonding ได้ จะต้องหมุนแบบ conrotatory นั่นคือ การ isomerization ของ 1, 3, 5-hexatriene ไปเป็น 1, 3-cyclohexadiene โดยการใช้แสงจะเกิดการหมุนแบบ conrotatory

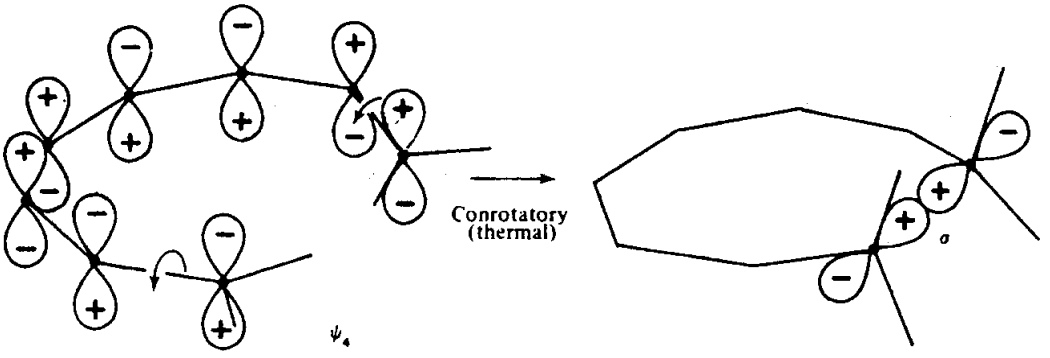


จากการใช้วิธีการข้างต้น เราสามารถนำไปใช้พิจารณากรณีอื่น ๆ ได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

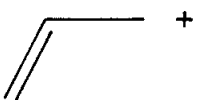
(fl) cis, *cis*-1, 3, 5, 7-Octatetraene



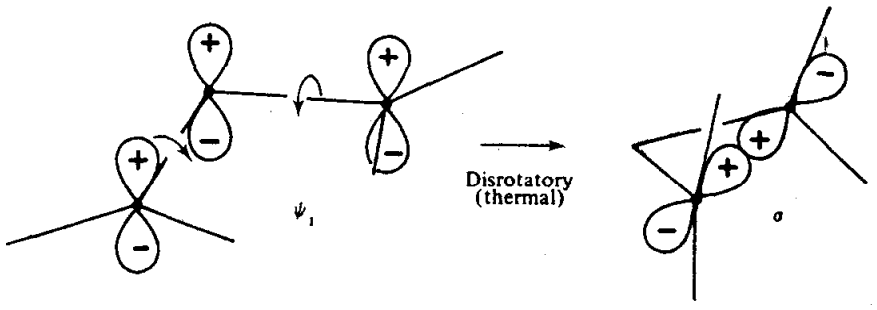
การจัดเรียงของ *cis, cis*-1, 3, 5, 7-octatetraene ในภาวะปรกติ จะเป็น $\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2\psi_4^2$ กรณีนี้ ψ_4 จึงเป็น HOMO ฉะนั้น การที่จะหมุนเพื่อให้ได้ออร์บิตัลโมเลกุลชนิด bonding ใน 1, 3, 5-cyclooctatriene จะต้องหมุนแบบ conrotatory



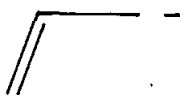
(91) 2-Propenyl cation ที่สภาวะปรกติ



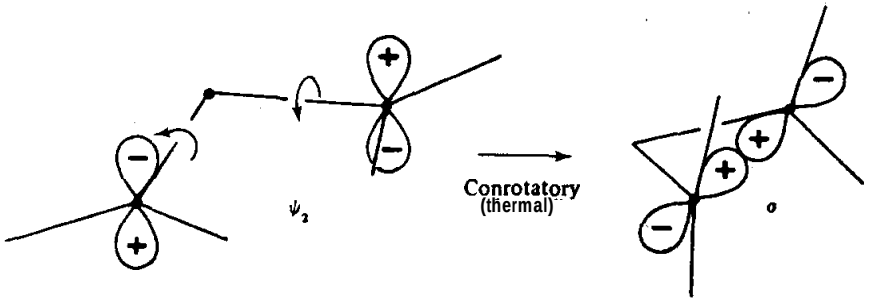
การจัดตัวของอิเล็คตรอนของ 2-propenyl cation ที่สภาวะปรกติ เป็น ψ_1^2 ฉะนั้น HOMO ของระบบนี้จึงเป็น ψ_1 ในการหมุนเพื่อให้ได้ออร์บิตัลโมเลกุล σ ของ cyclopropyl *cation* จะต้องหมุนแบบ *disrotatory*



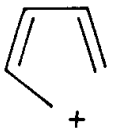
(ค) 2-Propenyl anion **ที่สภาวะปรกติ**



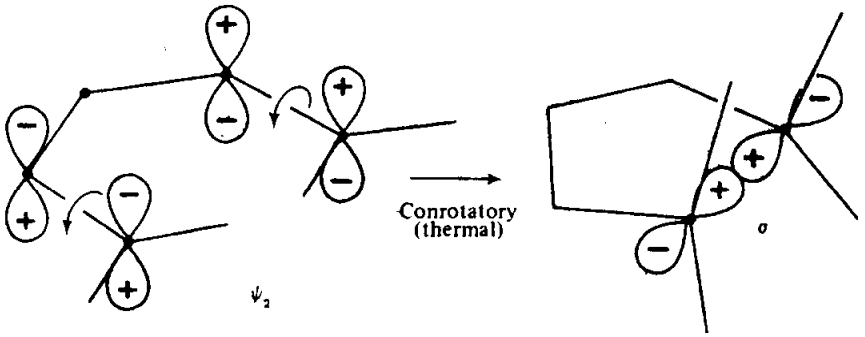
การจัดตัวของ 2-propenyl anion ที่สภาวะปรกติจะเป็น $\psi_1^2\psi_2^2$ ฉะนั้น HOMO คือ ψ_2 การหมุนเพื่อให้เกิดการปิดวงในกรณีนี้จะเป็นแบบ conrotatory



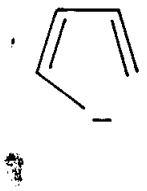
(ง) 2, 4-Pentadienyl cation **ที่สภาวะปรกติ**



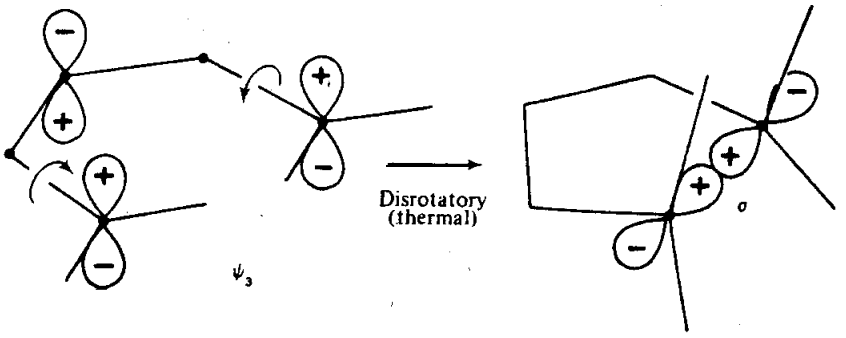
การจัดตัวของอิเล็กตรอนของ 2, 4-pentadienyl cation ที่สภาวะปรกติจะเป็น $\psi_1^2\psi_2^2$ ฉะนั้น HOMO คือ ψ_2 การหมุนเพื่อให้เกิดการปิดวงในกรณีนี้จะเป็นแบบ conrotatory



(จ) 2, 4-Pentadienyl anion **ที่สภาวะปรกติ**



การจัดตัวของอิเล็คตรอนของ 2,4-pentadienyl anion ในสภาวะปรกติจะเป็น $\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2$ ฉะนั้น ψ_3 จึงเป็น HOMO การหมุนเพื่อให้เกิดการปิดวงในกรณีนี้จะเป็นแบบ disrotatory



เพื่อให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับการนำ frontier orbital approach มาใช้กับ pericyclic reactions มากขึ้น ให้ลองพิจารณาดูว่า ถ้าเป็นกรณีของสภาวะเร้าที่หนึ่ง สารและไอออน (ก) – (จ) ควรจะเกิดการหมุนแบบใด จึงจะเกิดการปิดวง

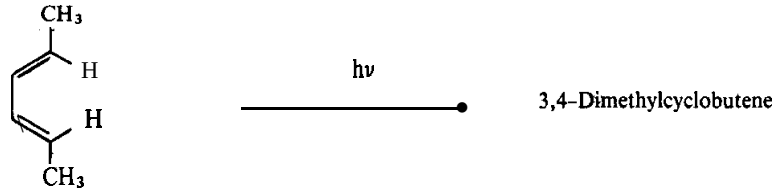
จากข้างต้นเราสามารถสรุปได้ว่า สำหรับ linear π-system ที่มี π อิเล็คตรอนอยู่ 4n อิเล็คตรอน (n = 1,2,3,...) การเกิดการปิดวงแบบ concerted โดยใช้ความร้อนจะเกิดขึ้นแบบ conrotatory ถ้าระบบดังกล่าวมี 4n+2 อิเล็คตรอน (n = 0,1,2,3,...) จะเกิดแบบ disrotatory (ดูตารางที่ 6.1) ส่วนการเกิดการปิดวงแบบ concerted โดยใช้แสงนั้นจะเกิดขึ้นจากสภาวะเร้าที่หนึ่ง linear π-system ที่มี π อิเล็คตรอนอยู่ 4n อิเล็คตรอนจะเกิดขึ้นแบบ disrotatory แต่ถ้าระบบดังกล่าวมี 4n+2 อิเล็คตรอนก็จะเกิดแบบ conrotatory (ดูตารางที่ 6.1)

ตารางที่ 6.1

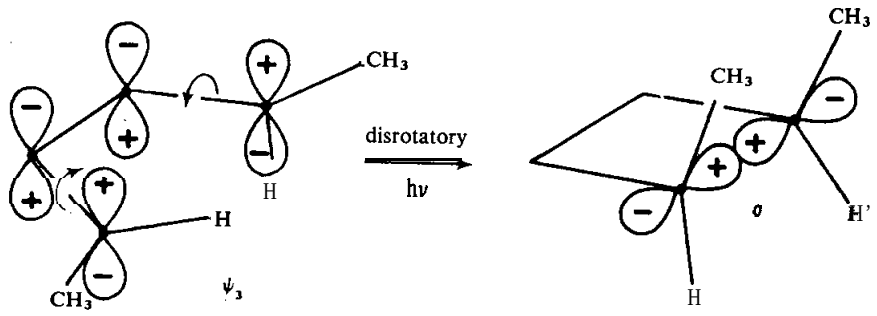
System	No. of n-electrons	Thermal reaction	Photochemical reaction
C = C – $\overset{+}{C}$	2	disrotatory	conrotatory
C = C – $\overset{-}{C}$	4	cqnrotatory	disrotatory
c = c - c = c	4	conrotatory	disrotatory
C = C – C = C – $\overset{+}{C}$	4	conrotatory	disrotatory
C = C – C = C – $\overset{-}{C}$	6	disrotatory	conrotatory
C = C – C = C – C = C	6	disrotatory	conrotatory
C = C – C = C – C = C – $\overset{+}{C}$	6	disrotatory	conrotatory
C = C – C = C – C = C – $\overset{-}{C}$	8	conrotatory	disrotatory
C = C – C = C – C = c - c = C	8	conrotatory	disrotatory
	4n (n = 1,2,3,...)	conrotatory	disrotatory
	4n+2 (n = 0,1,2,3,...)	disrotatory	conrotatory

เมื่อเราทราบหลักการดังกล่าวข้างต้นแล้ว ต่อไปจะลองพิจารณาดูว่า เมื่อมีสาร ซึ่งมีโครงสร้างต่าง ๆ กัน เกิดปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ความร้อนหรือใช้แสงจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มี stereochemistry เป็นเช่นไร

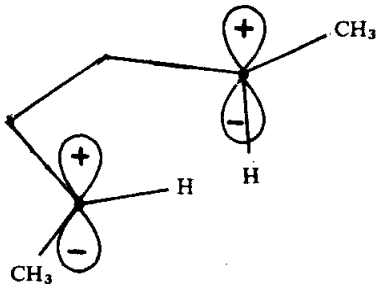
เมื่อนำ *trans, trans* -2, 4-hexadiene มาทำปฏิกิริยาโฟโตเคมี โดยเกิดการปิดวงไปเป็น 3, 4-dimethylcyclobutene เราจะทำนายได้ว่าสารผลิตภัณฑ์นี้ควรมีหมู่เมธิลทั้งสองอยู่แบบ *cis* หรือแบบ *trans*



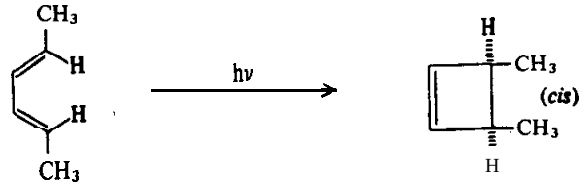
เนื่องจากสารข้างต้น คือ *trans, trans*-2, 4-hexadiene มีโครงสร้างเช่นเดียวกับ 1,3-butadiene โดยมีหมู่เมธิลเพิ่มเข้ามาทางด้านปลายของพันธะคู่ทั้งสองข้างละ 1 หมู่ เราจึงพิจารณาการจัดเรียงของอิเล็คตรอนในออร์บิตัลโมเลกุลของ 1,3-butadiene ได้ ฉะนั้น HOMO ของสภาวะเร้าที่หนึ่งของ *trans, trans* - 2, 4-hexadiene คือ ψ_3



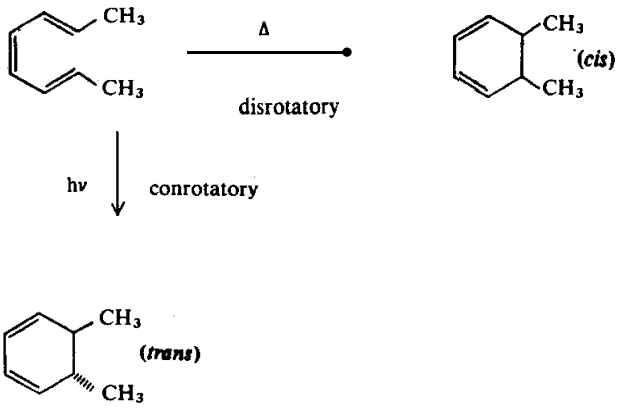
เนื่องจากการเกิดการปิดวงหรือการเปิดวงนั้น เราพิจารณาเฉพาะออร์บิตัลที่มีการเกิดพันธะ σ ใหม่ จากพันธะ π หรือการแตกหักของพันธะ σ ไปเป็นพันธะ π ฉะนั้นเราอาจไม่จำเป็นต้องเขียนออร์บิตัลอื่นที่ไม่จำเป็น เช่นกรณีดังกล่าวข้างต้นนี้ เราสามารถเขียน ψ_3 ของ 2,4-hexadiene ได้ดังนี้



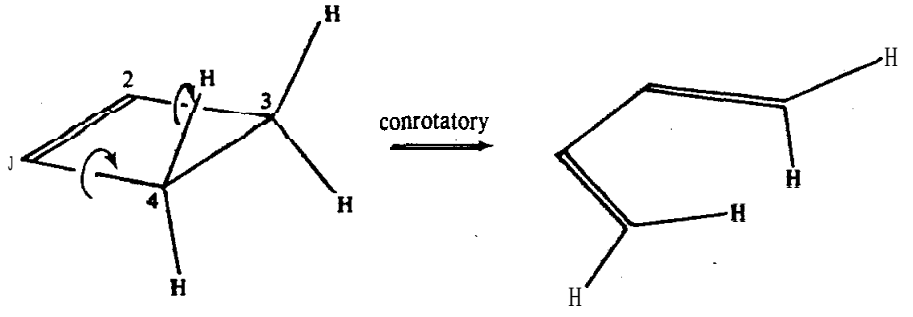
ผลจากการพิจารณาข้างต้น เราจึงสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการปิดวงโดยใช้แสงจะทำให้เกิด disrotation ของ *tram, **trans*-2, 4-hexadiene ไปเป็น ***cis*** -3, 4-dimethylcyclobutene



โดยการพิจารณาทำนองเดียวกันเราจะทำนายได้ว่า เมื่อทำปฏิกิริยาการปิดวงของ ***trans, cis, trans*** -2,4,6-octatriene โดยใช้ความร้อน และใช้แสงจะได้สารผลิตภัณฑ์คือ 5,6-dimethylcyclohexa-1, 3-diene ที่มี stereochemistry ดังนี้



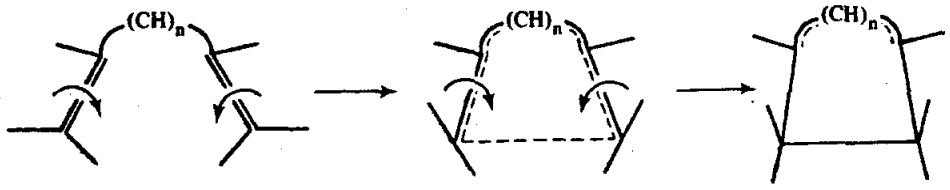
เท่าที่กล่าวมานี้ เราพิจารณาปฏิกิริยาการปิดวงเท่านั้น แต่ปฏิกิริยาเพริไซคลิก อาจจะเป็นแบบการเปิดวงก็ได้ สำหรับปฏิกิริยาการเปิดวงนั้น จะมี stereochemical course เช่นเดียวกับปฏิกิริยาการปิดวง ซึ่งเป็นตาม principle of microscopic reversibility ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเปิดวงของ cyclobutene โดยใช้ความร้อน และเป็นชนิด concerted จะเกิดการแตกหักของพันธะ σ ของ $C_3 - C_4$ ซึ่งจะเกิดการหมุนแบบ conrotatory รอบพันธะ $C_1 - C_4$ และ $C_2 - C_3$



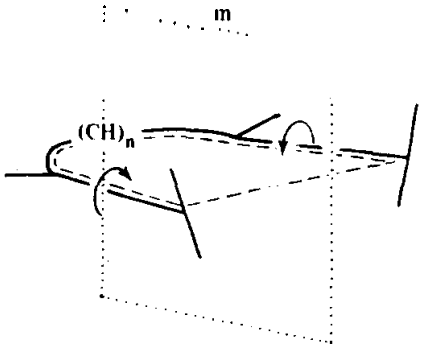
6.3 Orbital correlation diagrams

ในเรื่อง Frontier orbital approach เราได้เพียงภาพคร่าว ๆ (superficial picture) ของ operation ของหลักของ conservation of orbital symmetry ตัวอย่างเช่น เราไม่ทราบว่าออร์บิตัลอะตอมอื่นที่เหลือจะเป็นอย่างไร เมื่อเกิดพันธะ σ ระหว่างด้านปลายทั้งสองของ linear π-system แล้ว การที่จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะต้องพิจารณาออร์บิตัลโมเลกุลทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา และติดตามการเปลี่ยนแปลงไปตลอดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

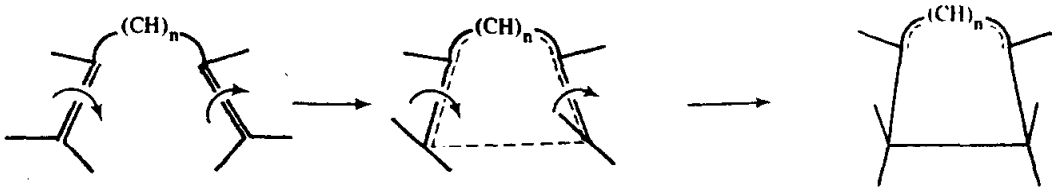
การที่จะทราบว่ามี conservation of orbital symmetry ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาหรือไม่นั้น เราต้องตรวจดู symmetry properties ของออร์บิตัลโมเลกุลทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดยเทียบกับ element of symmetry ที่มีอยู่ในการเปลี่ยนแปลงรูปทรงทางเรขาคณิต เช่น เมื่อเกิดการหมุนแบบ disrotatory โครงสร้างต่อไปนี้จะมี element of symmetry อะไรบ้างที่ยังคงอยู่



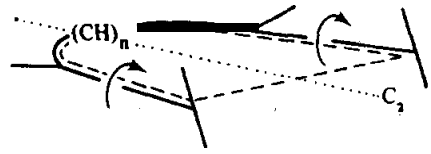
จะเห็นว่า element of symmetry ที่ยังคงมีอยู่ตลอดการเปลี่ยนแปลง คือ plane of symmetry (ใช้สัญลักษณ์ m หรือ σ ในที่นี้จะขอใช้ m เพราะ σ ไปซ้ำกับสัญลักษณ์ของพันธะ σ) m จะวางตัวอยู่ในแนวตั้งฉากกับระนาบของ linear π-system หรือ cyclized ring และตั้งฉากกับและแบ่งครึ่งพันธะ σ ซึ่งเกิดขึ้นหรือเกิดการแตกหักระหว่างการเปลี่ยนแปลงในตอนใดตอนหนึ่งของปฏิกิริยา ภาพของครึ่งหนึ่งของระบบที่เกิดจากการสะท้อนใน plane of symmetry จะเหมือนกันทุกประการ (identical) กับอีกครึ่งหนึ่งที่เหลือของระบบ



เมื่อเกิดมีการเปลี่ยนแปลงแบบ conrotatory เราจะดูว่า element of symmetry อะไรที่ยังคงอยู่

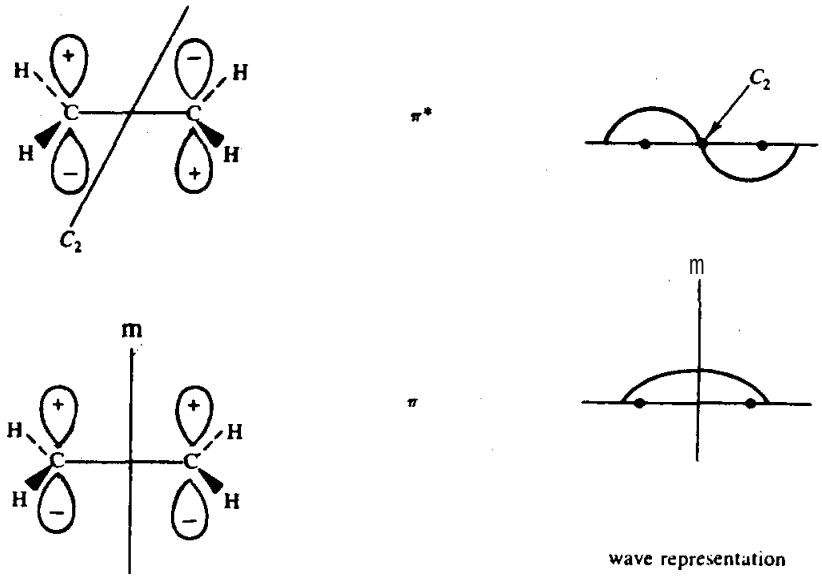


ในกรณีที่มีการหมุนแบบ conrotatory เช่นนี้ element of symmetry ที่ยังคงมีอยู่ตลอดการเปลี่ยนแปลงคือ two-fold axis of symmetry เขียนสัญลักษณ์ได้เป็น C_2 (C หมายถึง axis of symmetry ส่วนตัวเลขกำกับท้ายแสดงถึง order ของ rotation axis กล่าวคือ ถ้ามี C_n หมายความว่า เมื่อหมุนรอบแกนไป 360°/n จะได้โครงสร้างที่เหมือนเดิมทุกประการ) C_2 axis of symmetry นี้ วางตัวอยู่ในระนาบของ linear π-system หรือ cyclized ring และตั้งฉากกับและแบ่งครึ่งพันธะ σ ซึ่งเกิดขึ้นหรือแตกหักขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ในตอนใดตอนหนึ่งของปฏิกิริยา การหมุนระบบทั้งหมดไปเป็นมุม 180°



(คือ 360°/n ในที่นี้ n = 2) รอบ ๆ axis of symmetry จะได้โครงสร้างที่มีการจัดตัวเหมือนกับโครงสร้างเดิมจนบ่งความแตกต่างไม่ได้

π ออร์บิตัลของเอธิลีนมี plane of symmetry (m) ซึ่งแบ่งครึ่งโมเลกุลโดยตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล π*ออร์บิตัลมี C_2 axis of symmetry อยู่ 1 ค่าในระนาบของโมเลกุลโดยตั้งฉากกับพันธะ C—C และแบ่งครึ่งโมเลกุลด้วย π ออร์บิตัลไม่มี C_2 axis of symmetry



ดังที่กล่าวมากับกรณี π^* นี้ และ π^* ออร์บิตัลก็ไม่มี plane of symmetry (m) ดังที่ออร์บิตัล π มี ฉะนั้นออร์บิตัลทั้งสองจะเปลี่ยนแปลงไปได้แตกต่างกันเมื่อทำ symmetry operation m (สะท้อนในแนวระนาบแนวหนึ่ง) และ C_2 (หมุน 180° รอบแกนที่กำหนด)

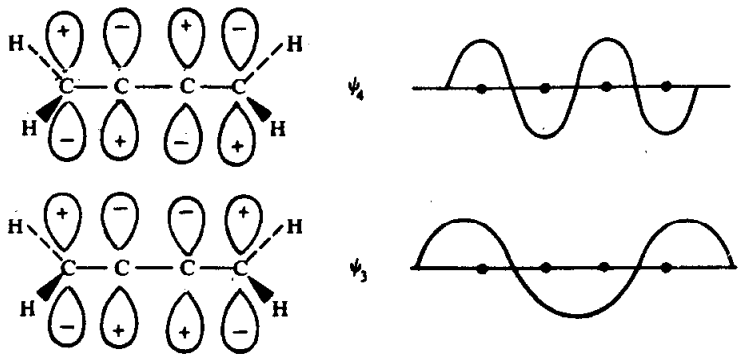
ในการหาว่าออร์บิตัลโมเลกุลมี element of symmetry ใดนั้น เราจะทำ symmetry operation ออร์บิตัลโมเลกุลนั้น ถ้าทำ symmetry operation แล้วไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น คือได้ลักษณะที่เหมือนเดิมทุกประการ เราเรียกว่าออร์บิตัลโมเลกุลนั้น ***symmetric*** แต่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลง (เกิด phase inversion) เราเรียกว่า ออร์บิตัลโมเลกุลนั้น ***antisymmetric***

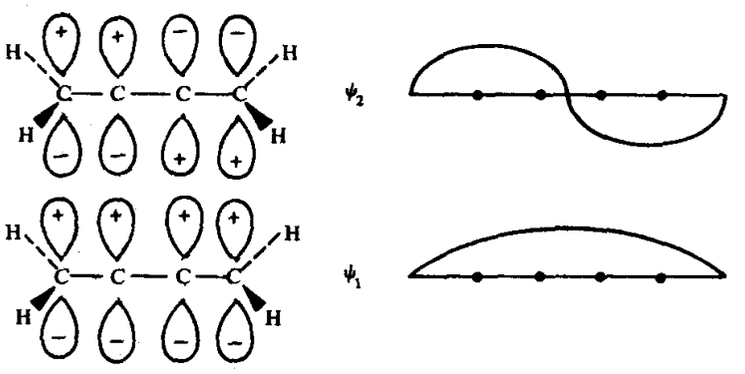
กรณีเอธิลีนจะเห็นว่า π ออร์บิตัลเป็น symmetric (S) เมื่อเทียบกับการสะท้อนในแนวระนาบ m และจะเป็น antisymmetric (A) เมื่อเทียบกับการหมุนรอบ ๆ C_2 axis ส่วน π^* ออร์บิตัลเป็น antisymmetric เมื่อเทียบกับ m แต่เป็น symmetric เมื่อเทียบกับ C_2 หรือสรุปได้ดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2

	m	C_2
π^*	antisymmetric (A)	symmetric (S)
π	symmetric (S)	antisymmetric (A)

สำหรับ 1,3-butadiene นั้น มีออร์บิตัลโมเลกุล π เป็น ψ_1, ψ_2, ψ_3 และ ψ_4 ดังกล่าวมาแล้วในเรื่อง frontier orbital approach แต่จะนำมาเขียนไว้อีกครั้งหนึ่ง เพราะจะกล่าวถึงเป็นตัวอย่างโดยละเอียดต่อไป

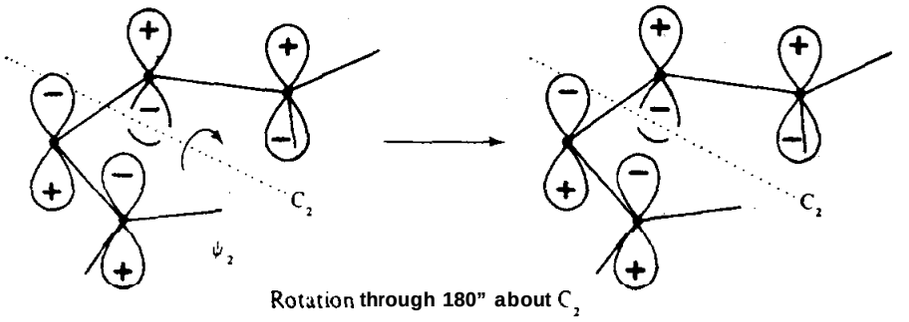




atomic orbital representation (with signs of the wavefunction shown)

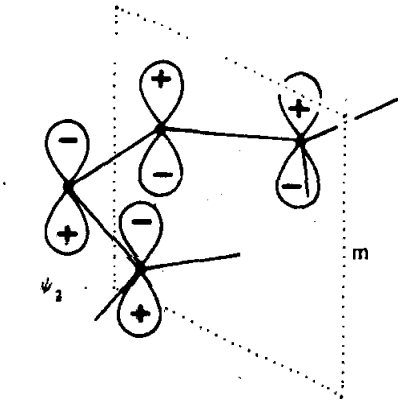
wave representation

เมื่อทราบออร์บิตัลโมเลกุลต่าง ๆ ของ 1,3-butadiene แล้ว ต่อไปจะพิจารณาว่าเมื่อทำ symmetry operation (m และ C_2) แล้ว ออร์บิตัลโมเลกุลนั้น ๆ จะเป็น symmetric หรือ antisymmetric ตัวอย่างเช่น ψ_2 ของ 1,3-butadiene เมื่อทำ symmetry operation เป็น C_2 จะเห็นได้ว่า ได้ออร์บิตัลโมเลกุลที่มีลักษณะเหมือนเดิมทุกประการ ฉะนั้น ออร์บิตัลโมเลกุลนี้จึง symmetric เพราะเมื่อหมุนรอบแกนดังกล่าวไป 180° จะได้ออร์บิตัลโมเลกุลที่เหมือนเดิมทุกประการ



Rotation through 180° about C_2

ถ้าพิจารณาออร์บิตัลโมเลกุลเดิมนี้ในแง่ของ plane of symmetry จะเห็นว่า เมื่อสะท้อนครึ่งหนึ่งของออร์บิตัลโมเลกุลใน plane of symmetry แล้ว จะไม่ได้รูปที่เหมือนกันกับอีกครึ่งหนึ่งของออร์บิตัลโมเลกุล แต่ได้ phase inversion อีกครึ่งหนึ่งของออร์บิตัล-โมเลกุล ฉะนั้น ออร์บิตัลโมเลกุลนี้จึงเป็น antisymmetric



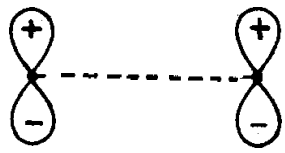
กรณีของ butadiene เราสรุปเป็นตารางได้ดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3

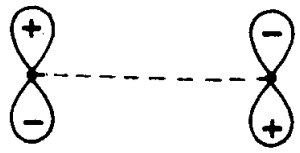
	m	C_2
ψ_4	A	S
ψ_3	S	A
ψ_2	A	S
ψ_1	S	A

ผลดังกล่าวข้างต้นสามารถสรุปได้ดังนี้ สำหรับ linear conjugated π-system นั้น wave function ψ_n จะมี (n-1) nodes ในที่นี้ (n-1) มีค่าเป็น 0 หรือเป็นเลขจำนวนคู่ (even integer) ψ_n จะเป็น symmetric เมื่อเทียบกับ m และเป็น antisymmetric เมื่อเทียบกับ C_2 เมื่อ (n-1) มีค่าเป็นเลขจำนวนคี่ (odd integer) ψ_n จะเป็น antisymmetric เมื่อเทียบกับ m และเป็น symmetric เมื่อเทียบกับ C_2 เราสามารถสรุปได้ดังนี้

ψ_n, n - 1 = 0, even



ψ_n, n-l = odd

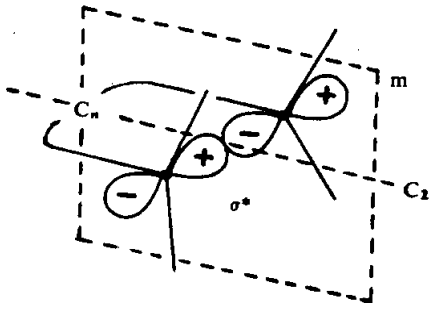


หรือสรุปเป็นตารางได้ดังตารางที่ 6.4

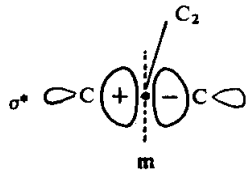
ตารางที่ 6.4

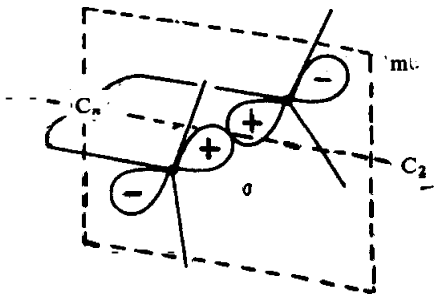
	m	C_2
ψ_n, n - 1 = 0, even	S	A
ψ_n, n - 1 = odd	A	S

สำหรับ σ ออร์บิตัลเราก็อาจพิจารณาโดยเทียบกับ symmetry operation (m และ C_2) ได้เช่นเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้น และสรุปได้ดังตารางที่ 6.5

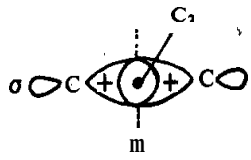


หรือ





หรือ



atomic orbital representation

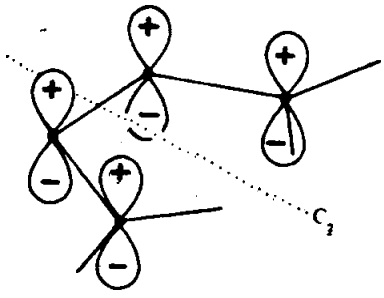
ตารางที่ 6.5

	m	C_2
σ*	A	A
0	s	s

ตัวอย่างอื่น ๆ

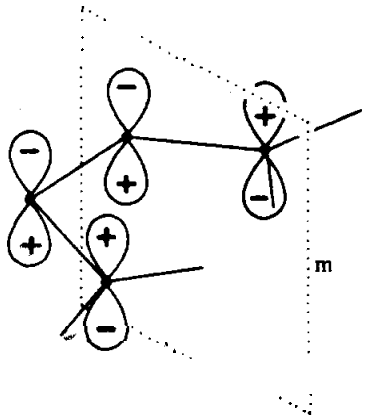
จาก element of symmetry ที่กำหนดให้ต่อไปนี้ ให้บอกว่าออร์บิตัลโมเลกุลเป็น symmetric หรือ antisymmetric

(a)



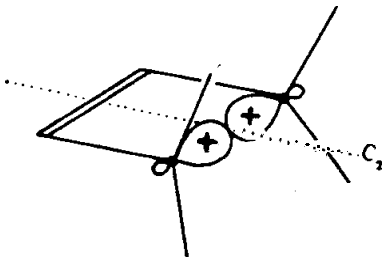
ψ_1 ของ 1,3-butadiene

(b)



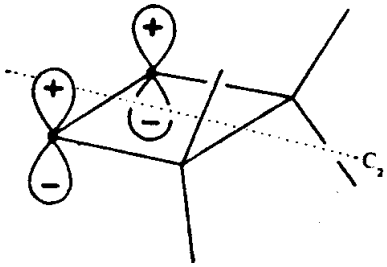
ψ3 ของ 1,3-butadiene

(c)



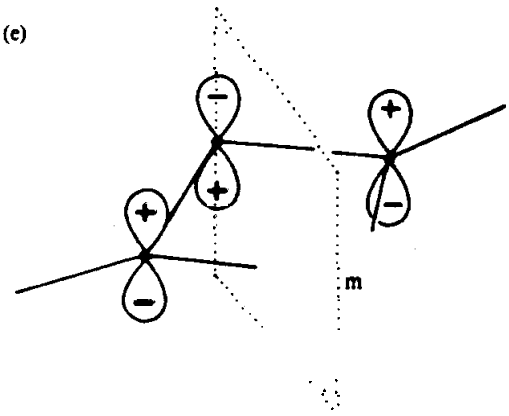
σ ของ cyclobutene

(d)



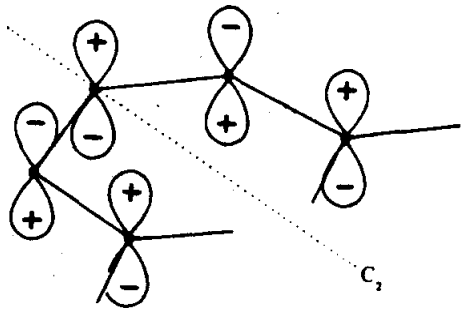
π ของ cyclobutene

(e)



ψ3 ของ 2-propenyl system

(f)



ψ_5 ของ 2,4-pentadienyl system

คำตอบ

(a) antisymmetric

(b) symmetric

(c) symmetric

(d) antisymmetric

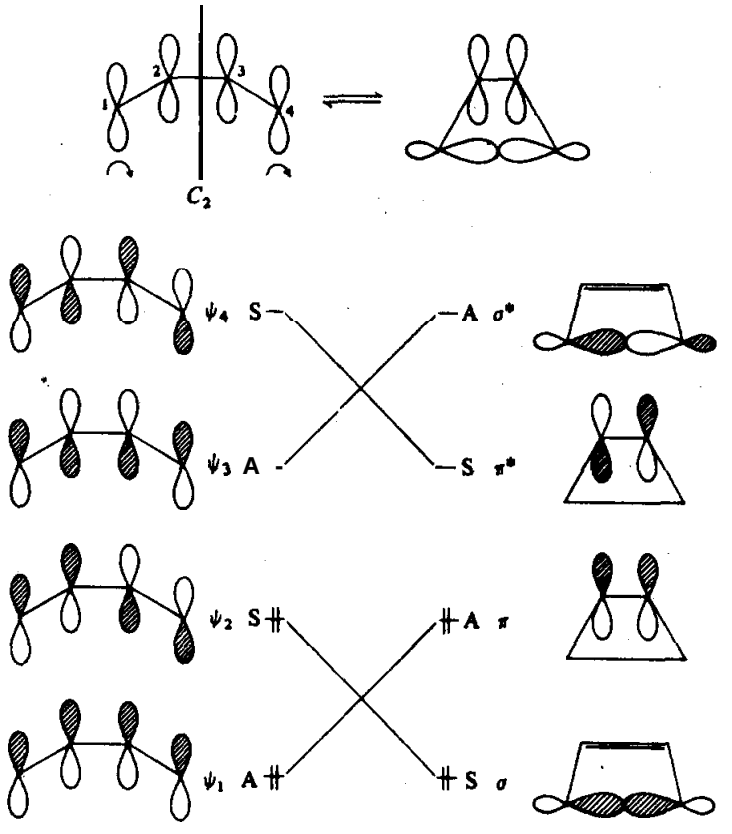
(e) symmetric

(f) antisymmetric

Symmetry control ของ electrocyclic reactions

ในขั้นนี้เราจะพิจารณา electrocyclic reaction ในแง่ของสมมาตรของออร์บิตัล (orbital symmetry) ลองพิจารณาการเปลี่ยน 1,3-butadiene ไปเป็น cyclobutene โดยการปิดวงแบบ conrotatory ออร์บิตัลที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยตรงใน butadiene คือ ψ_1, ψ_2, ψ_3 และ ψ_4 และในกรณีของ cyclobutene คือ bonding orbitals σ และ π และ antibonding orbitals π^* และ σ^* ในปฏิกิริยาประเภทนี้จะมีการคงอยู่ของ two-fold axis of symmetry (C_2) ตลอดทั้งปฏิกิริยา ใน concerted reaction จะมีการอนุรักษ์ orbital symmetry ตลอดทั้งปฏิกิริยา หมายความว่าออร์บิตัลที่ symmetric ในสารตั้งต้นจะยังคงเปลี่ยนไปเป็นออร์บิตัลที่ symmetric ในสารผลิตภัณฑ์ หรือถ้าเป็นออร์บิตัลที่ antisymmetric ก็ต้องเปลี่ยนไปเป็นออร์บิตัลที่ antisymmetricด้วย หรือจะกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าการเปลี่ยนแปลงของออร์บิตัลดังกล่าวจะต้องมี conservation of orbital symmetry

ในการสร้าง orbital correlation diagrams นั้น ให้เขียนออร์บิตัลโมเลกุลของสารทั้งสองไว้คนละด้าน โดยให้ออร์บิตัลที่มีพลังงานต่ำสุดอยู่ด้านล่างสุด และออร์บิตัลที่มีพลังงานสูงมากขึ้นเรียงขึ้นมาด้านบนตามลำดับ ต่อไปให้พิจารณาแบ่งประเภทออร์บิตัลว่าเป็น symmetric (S) หรือ antisymmetric (A) เมื่อเทียบกับ C_2 จากนั้นให้โยงออร์บิตัลที่มีสมมาตรเหมือนกัน หรือ "correlate" กันคือ ψ_1 ของ butadiene จะ correlate กับ π ของ cyclobutene และ ψ_2 จะ correlate กับ σ ทำนองเดียวกัน ψ_3 และ ψ_4 correlate กับ σ^* และ π^* ตามลำดับ เราก็จะได้ orbital correlation diagram (รูปที่ 6.1)



รูปที่ 6.1

หมายเหตุ ออร์บิตัลส่วนที่แลเงา หมายถึงส่วนที่มีเครื่องหมายบวก และออร์บิตัลส่วนที่เว้นขาวไว้ หมายถึงส่วนที่มีเครื่องหมายลบ

ในสภาวะปรกติอิเล็คตรอนทั้ง 4 ตัวของ butadiene จะอยู่ที่ออร์บิตัล ψ_1 และ ψ_2 ออร์บิตัลละ 2 ตัว กรณีนี้ HOMO ของ butadiene คือ ψ_2 อิเล็คตรอนดังกล่าวจะไปอยู่ที่ π และ σ bonding orbitals ของ cyclobutene ออร์บิตัลละ 2 ตัว หรือกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า $\psi_1^2\psi_2^2$ correlate กับ $\sigma^2\pi^2$ จะเห็นได้ว่าอิเล็คตรอนทั้ง 4 ตัวจะไปอยู่ในสภาวะปรกติของ cyclobutene การเปลี่ยนแปลงนี้จึงไม่ผ่าน transition state ที่มีพลังงานสูง ฉะนั้นในสภาวะปรกติการหมุนแบบ conrotatory จึงเป็น symmetry-allowed นั่นคือ กรณีนี้ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ความร้อนจะเกิดขึ้นได้

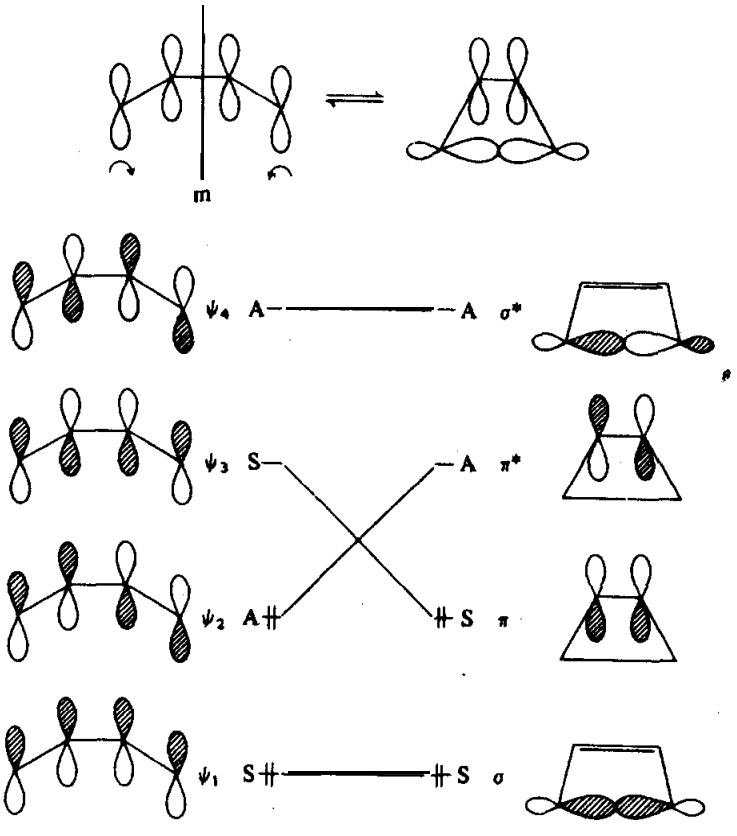
ส่วนในสภาวะเร้าที่หนึ่ง HOMO ของ butadiene จะเป็น ψ_3 เมื่อดู correlation diagram กรณีนี้ $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ จะ correlate กับ $\sigma\pi^2\sigma^*$ จะเห็นได้ว่าอิเล็คตรอนจาก ψ_3 ของ butadiene จะไปอยู่ที่สภาวะเร้าที่สูงขึ้นไป (upper excited state) ใน cyclobutene เมื่อเข้าใกล้สภาวะของ transition state จะทำให้ ψ_3 มีพลังงานสูงขึ้นอย่างมาก ฉะนั้นในสภาวะเร้าที่หนึ่ง การหมุนแบบ conrotatory จึงเป็น symmetry-forbidden นั่นคือ กรณีนี้ปฏิกิริยาโฟโตเคมีจะเกิดขึ้นไม่ได้

การเปลี่ยน 1, 3-butadiene ไปเป็น cyclobutene โดยการปิดวง (หรือในทางกลับกัน คือการเปลี่ยน cyclobutene ไปเป็น 1,3-butadiene โดยการเปิดวง) แบบ conrotatory ดังกล่าวข้างต้น อาจสรุปได้ดังตารางที่ 6.6

ตารางที่ 6.6

Correlation			Conclusion
$\psi_1^2\psi_2^2$ ground state	→	$\sigma^2\pi^2$ ground state	Thermal conrotatory process in eiher direction is allowed
$\psi_1^2\psi_2\psi_3$ first excited state	→	$\sigma\pi^2\sigma^*$ upper excited state	Photochemical conrotatory closure of butadiene to cyclobutene is forbidden
$\sigma^2\pi\pi^*$ first excited state	→	$\psi_1\psi_2^2\psi_4$ upper excited state	Photochemical conrotatory opening of cyclobutene to butadiene is forbidden

ต่อไปจะพิจารณาการเปลี่ยน butadiene ไปเป็น cyclobutene โดยการปิดวงแบบ disrotatory ออร์บิตัลที่เกิดการเปลี่ยนแปลงในกรณีนี้มีเช่นเดียวกับกรณีการหมุนแบบ conrotatory ในปฏิกิริยาประเภทนี้จะมีการคงอยู่ของ plane of symmetry (m) ตลอดทั้งปฏิกิริยา การสร้าง orbital correlation diagram กรณีนี้ ให้พิจารณาว่าออร์บิตัลต่าง ๆ ของ butadiene และ cyclobutene เป็น symmetric หรือ antisymmetric เมื่อเทียบกับ m และจะได้ orbital correlation diagram เมื่อโยงออร์บิตัลที่มีสมมาตรเหมือนกันคือ ψ_1 ของ butadiene จะ correlate กับ σ ของ cyclobutene และ ψ_2 จะ correlate กับ π^* ส่วน ψ_3 และ ψ_4 จะ correlate กับ π และ σ^* ตามลำดับ (รูปที่ 6.2)



รูปที่ 0.2

ในสภาวะปรกติ $\psi_1^2\psi_2^2$ จะ correlate กับ $\sigma^2\pi^{*2}$ จะเห็นว่าอิเล็คตรอน 2 ตัว ที่อยู่ใน HOMO ของ butadiene คือ ψ_2 จะไปอยู่ใน π^* antibonding orbital ของ cyclobutene ทำให้พลังงานของ ψ_2 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเข้าสู่สภาวะของ transition state ฉะนั้นในสภาวะปรกติ การหมุนแบบ disrotatory จึงเป็น symmetry-forbidden นั่นคือ กรณีนี้ปฏิกริยาเคมีที่ใช้ความร้อนจะเกิดขึ้นไม่ได้

สำหรับกรณีของสภาวะเร้าที่หนึ่งนั้น $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ จะ correlate กับ $\sigma^2\pi\pi^*$ นั่นคือ สภาวะเร้าที่หนึ่งของ butadiene เปลี่ยนไปเป็นสภาวะเร้าที่หนึ่งของ cyclobutene ฉะนั้นในสภาวะเร้าที่หนึ่ง การหมุนแบบ disrotatory จึงเป็น symmetry-allowed นั่นคือ กรณีนี้ปฏิกิริยาโฟโตเคมีจะเกิดขึ้นได้

เราอาจสรุปการเปลี่ยน 1,3-butadiene ไปเป็น cyclobutene โดยการปิดวง (หรือในทางกลับกัน) แบบ disrotatory ดังกล่าวข้างต้น ได้ดังตารางที่ 6.7

ตารางที่ 6.7

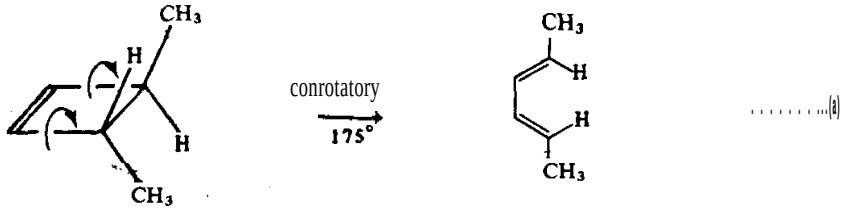
	Correlation		Conclusion
$\psi_1^2\psi_2^2$ ground state	→	$\sigma^2\pi^{*2}$ upper excited state	Disrotatory thermal conversion of butadiene to cyclobutene is forbidden
$\sigma^2\pi^2$ ground state	→	$\psi_1^2\psi_3^2$ upper excited state	Disrotatory thermal conversion of cyclobutene to butadiene is forbidden
$\psi_1^2\psi_2\psi_3$ first excited state	→	$\sigma^2\pi\pi^*$ first excited state	Disrotatory photochemical conversion in either direction is allowed

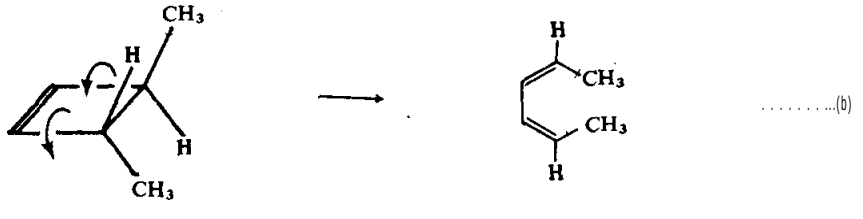
ผลการทำนายข้างต้นนี้ตรงกับผลการทดลอง ดังตัวอย่างในปฏิกิริยาต่อไปนี้

1) ปฏิกิริยา ring-opening ของ *cis* -3, 4-dimethylcyclobutene โดยการใช้ความร้อน จะได้ *cis, trans* –2, 4–hexadiene

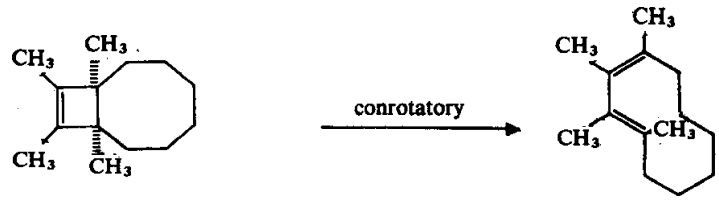
หมายเหตุ ถ้าหมุนทวนเข็มนาฬิกาก็ยังคงได้ ***cis, trans*** -2, 4-hexadiene

ถ้าใช้ ***trans*** -3, 4-dimethylcyclobutene **ถึงแม้ว่าเราสามารถหมุนแบบ** conrotatory **ได้ 2 แบบ แต่การหมุนที่ให้สารผลิตภัณฑ์เป็น** ***cis, cis*** -2, 4-hexadiene **นั้น** steric interaction **(ระหว่าง** CH_3 **ทั้ง** 2 **หมู่) ที่เกิดขึ้นใน** transition state **ในปฏิกิริยา** (b) **จะมีมากกว่า** steric interaction **(ระหว่าง** H **ทั้ง** 2 **หมู่) ใน** transition state **ในปฏิกิริยา** (a) **ฉะนั้นจึงเกิดปฏิกิริยา** (a) **ได้** ***trans-trans***-2,4-hexadiene



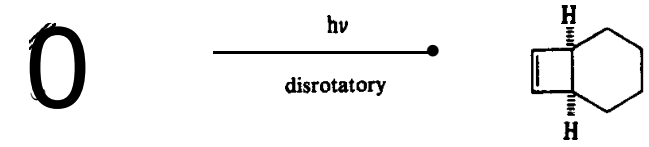


2) สาร (15) จะเกิด isomerization โดยใช้ความร้อน ได้ *cis-trans*-1,2,3,4-tetramethyl-1,3-cyclodecadiene

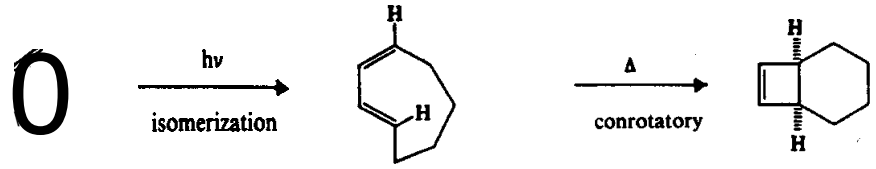


(15)

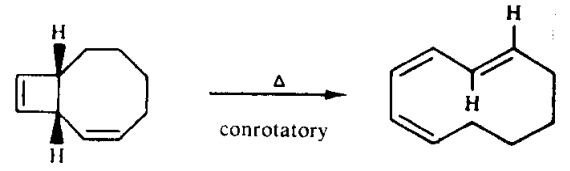
3) *cis, cis*-1, 3-cyclooctadiene เกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมี จะได้ bicyclo [4.2.0]oct-7-ene ซึ่งมี stereochemistry ดังนี้

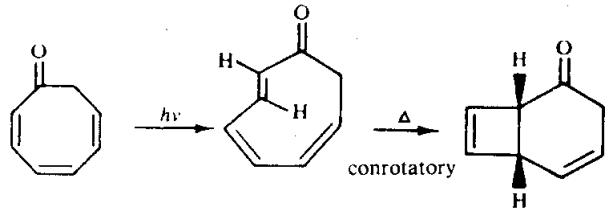


สิ่งที่ควรกล่าวเพิ่มเติมในที่นี้ก็คือ สารผลิตภัณฑ์นี้อาจเกิดจากสารตั้งต้นเดียวกัน แต่ใช้กระบวนการต่างกันคือ ครั้งแรกทำปฏิกิริยา isomerization โดยใช้แสงก่อน จะได้ *cis, trans*-cycloocta-1, 3-diene จากนั้นจึงทำปฏิกิริยา cyclization โดยใช้ความร้อน

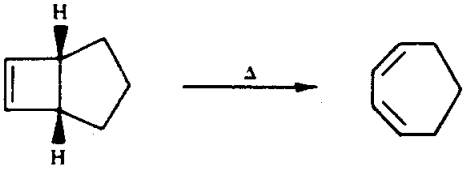


ตัวอย่างอื่น ๆ





อย่างไรก็ตาม ปรากฏว่ามีปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาที่ไม่เป็นไปตาม conservation of orbital symmetry ตัวอย่างได้แก่ การที่สาร (16) จะเกิด isomerize โดยใช้ความร้อนได้สาร (17) ปฏิกิริยานี้ต้องใช้อุณหภูมิค่อนข้างสูง และอาจไม่เป็นแบบ concerted



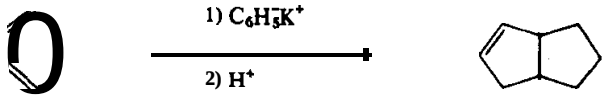
(16) (17)

การใช้ orbital symmetry พิจารณานั้นเป็นสิ่งที่บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาอะไรจะเกิดแบบ concerted แต่โดยความเป็นจริงแล้ว บางปฏิกิริยาอาจจะเกิดแบบ nonconcerted ก็ได้ ปฏิกิริยาที่ forbidden ซึ่งใช้ความร้อน (thermally forbidden reaction) อาจเกิดขึ้นได้เมื่อใช้สภาวะที่รุนแรงพอ อาจมีผู้สงสัยต่อไปว่าพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างกระบวนการ orbital symmetry-allowed กับกระบวนการ orbital symmetry-forbidden ของระบบเดียวกันมีค่าเท่าใด ได้มีการประมาณการไว้ว่า ค่าพลังงานกระตุ้นที่แตกต่างระหว่าง 2 กระบวนการนี้อยู่ในช่วงประมาณ 42–63 kJ/mol

แบบฝึกหัดที่ 6

1. จงหา HQMO ของระบบต่อไปนี้ใน (fl) สภาวะปรกติ และ (ข) สภาวะเร้าที่หนึ่ง
   (1) 1,3,5-heptatriene
   (2) 2-propenyl radical
   (3) 1,3-octadiene
   (4) cyclopentadienyl cation
2. ปฏิกิริยา electrocyclic opening ของ *cis*-7, 8-dimethoxycycloocta-1, 3,5-triene ไปเป็น open-chain octatetraene

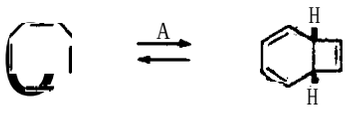
   (1) จงหา HOMO ของสภาวะปรกติและสภาวะเร้าที่หนึ่งของ octatetraene
   (2) จงใช้ frontier orbital method ทำนายว่า สารผลิตภัณฑ์ octatetraene ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (ก) โดยการใช้ความร้อน และ (U) โดยการใช้แส ง จะมี stereochemistry เป็นอย่างไร
3. เมื่อนำ *cis, cis*-cycloocta-1, 3-diene (A) มาทำปฏิกิริยากับ phenyl potassium และตามด้วยกรด จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็น bicyclo [3.3.0] oct-2-ene (B, ไม่ได้แสดง stereochemistry ไว้) ถ้าในตอนแรกเกิดเป็น cycloocta-2, 4-dienyl anion จงเขียนกลไกของการเปลี่ยนแปลงนี้ และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ (คือ B) จะมี stereochemistry เป็นอย่างไร



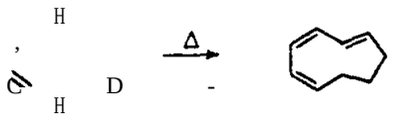
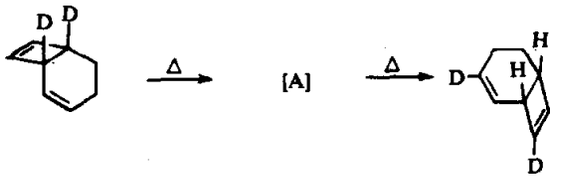
(A) (B)

4. ในปฏิกิริยาต่อไปนี้ จะเกิดการหมุนแบบ conrotatory หรือ disrotatory

(1)



(2)



5. จงเขียนกลไกแสดงการเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้ และให้เขียนโครงสร้างของอินเทอร์-มีเดียต (A) ด้วย