สารบัญ

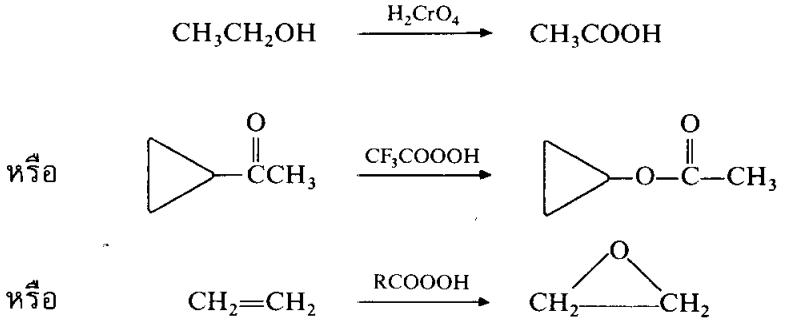
	หน้า
บทที่ 1 ออกซิเดชัน	3
1.1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยสารประกอบพวกโครเมียมและแมงกานีส	4
1.1.1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นอัลดีไฮด์	6
1.1.2 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิไปเป็นคีโตน	7
1.1.3 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ตติยภูมิ	8
1.1.4 ออกซิเดชันของอัลลิลิกและเบนซิลิกแอลกอฮอล์	9
1.2 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยตัวออกซิไดส์อื่น ๆ	9
1.3 ออกซิเดชันของคีโตนและอัลดีไฮด์	10
1.3.1 ออกซิเดชันด้วยเปอร์ออกซิแอซิด	12
1.4 ออกซิเดชันที่พันธะคู่ของโอเลฟิน	15
1.4.1 ออกซิเดชันสารประกอบพวกแมงกานีสและออสเมียม	16
1.4.2 ออกซิเดชันด้วยสารประกอบพวกโครเมียม	18
1.4.3 ออกซิเดชันด้วยเปอร์ออกซีแอซิดและเปอร์ออกไซด์	19
1.5 ออกซิเดชันที่ตำแหน่งอัลลิลิกของโอเลฟิน	24
1.6 ปฏิกิริยาขจัดเอาไฮโดรเจนออก	26
แบบฝึกหัดท้ายบท	28

บทที่ 1
ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) หรือรีดักชัน (reduction) เป็นปฏิกิริยาที่ผู้อ่านได้ยินบ่อยและคุ้นเคยพอสมควร ปฏิกิริยาพวกนี้ครอบคลุมกลุ่มของปฏิกิริยาไว้อย่างกว้างขวาง ซึ่งในบางครั้งอาจทำให้ยากที่จะให้คำจำกัดความของปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันในเคมี-อินทรีย์ให้รัดกุมและชัดเจนได้

การที่จะนำเอาคำจำกัดความของปฏิกิริยาทางเคมีอนินทรีย์ (inorganic chemistry) ที่ให้สังเกตดูถึงการสูญเสียหรือการได้รับอิเล็กตรอนของธาตุตั้งต้นมาใช้ก็ไม่อาจดูได้กับสารอินทรีย์ ทั้งนี้เพราะแม้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันแล้วก็ตาม คาร์บอนในโมเลกุลของสารอินทรีย์ก็ยังคงมีเวเลนซี (valency) เป็นสี่เท่าเดิม

มีข้อสังเกตที่พอจะนำมาใช้ดูปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ได้บ้าง คือ ให้ดูว่าเกิดการรับออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลหรือเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนออกไปจากโมเลกุลของสารอินทรีย์นั้น ๆ หรือไม่ ตัวอย่างเช่น

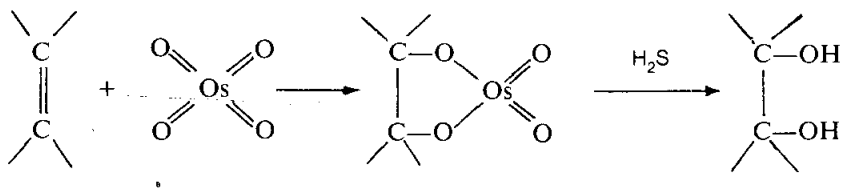


ในทางที่กลับกัน ในการดูรีดักชันของสารประกอบอินทรีย์ให้ดูว่ามีการสูญเสียออกซิเจนหรือได้รับไฮโดรเจนขึ้นที่สารอินทรีย์นั้น ๆ หรือไม่ ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) หรือปฏิกิริยาใส่ไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลนั้น จะจัดเป็นรีดักชัน

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[Pd/C]{H_2} RCH_2CH_2R$$

ส่วนปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) หรือเอาไฮโดรเจนออกนั้น จึงควรจัดอยู่ในกลุ่มของออกซิเดชัน ข้อสังเกตดังกล่าวนี้ในบางครั้งอาจใช้ไม่ได้แน่นอน เนื่องจากในบางปฏิกิริยาอาจมีทั้งรับออกซิเจนและไฮโดรเจนเกิดขึ้นพร้อมกัน

แม้ว่าเราจะหาคำจำกัดความให้ครอบคลุมปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันให้ชัดเจนไม่ได้ก็ตาม มีสิ่งหนึ่งที่บ่อยครั้งเรานำมาเป็นข้อสังเกตได้ สิ่งนั้นคือการดูสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของตัวออกซิไดส์ (oxidising agent) ซึ่งมักเป็นพวกสารอนินทรีย์ ว่ามีการเพิ่มขึ้นหรือลดลงอย่างไร ตัวอย่างเช่น ในการออกซิไดส์โอเลฟินไปเป็นอัลฟา – ไกลคอล (α – glycol) โดยใช้ออสเมียมเตตรอกไซด์ (osmium tetroxide), OsO_4 ปฏิกิริยานี้ออสเมียม (VIII) จะถูกเปลี่ยนไปเป็นออสเมียม (VI) แสดงว่าสารออสเมียมถูกรีดิวซ์และปฏิกิริยานี้สารอินทรีย์ถูกออกซิไดส์ นั่นคือปฏิกิริยาเราเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน



(VIII)

$+ \quad OsO_3$

(VI)

1.1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยสารประกอบพวกโครเมียมและแมงกานีส

เป็นที่ทราบกันดีว่า แอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารพวกคาร์บอนีลได้ดังตัวอย่าง

$$RCH_2OH \xrightarrow[-2H]{(O)} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H$$

$$\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{RCH}R' \xrightarrow[-2H]{(O)} R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R'$$

ตัวออกซิไดส์ที่ใช้ในปฏิกิริยาข้างบนนี้มีให้เลือกมากมาย แต่ที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปจะเป็นตัวออกซิไดส์ที่เป็นสารประกอบของ Cr (VI) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วโครเมียมจะถูกรีดิวซ์ไปเป็น Cr (III) ตัวออกซิไดส์พวกโครเมียมใช้ในรูปของกรดโครมิก H_2CrO_4 (chromic acid) ซึ่งเตรียมได้จากการละลายสารประกอบพวกโครเมียมต่อไปนี้ในสารละลายกรด เช่น

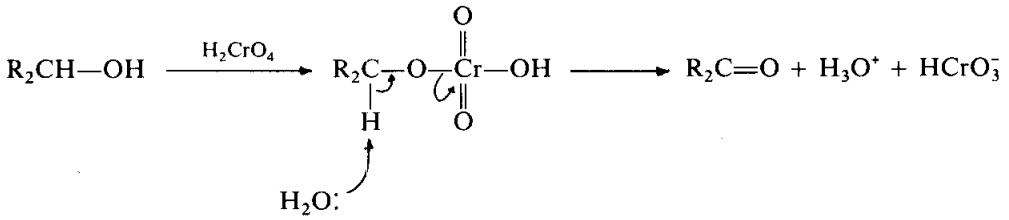
CrO_3 (chromium trioxide) / H_2O / H_2SO_4

$Na_2Cr_2O_7$ (sodium dichromate) / H_2O / H_2SO_4

$K_2Cr_2O_7$ (potassium dichromate) / H_2O / H_2SO_4

ตัวออกซิไดส์พวก Cr (VI) ส่วนมากมักทำปฏิกิริยาในน้ำที่มีกรดอยู่ด้วย ซึ่งอาจทำให้เกิดปัญหาที่สารอินทรีย์ไม่สามารถละลายน้ำได้ มักแก้ไขโดยเติมตัวทำละลายตัวอื่นลงไปด้วยเพื่อไปช่วยให้การละลายของสารอินทรีย์มีมากขึ้น ทำให้โอกาสที่จะเจอกับตัวออกซิไดส์มีเพิ่มขึ้น ตัวทำละลายพวกนี้เรียกว่า ตัวทำละลายร่วม (co – solvent) ส่วนกรดที่ใช้อาจเป็นกรดกำมะถัน H_2SO_4 หรือกรดน้ำส้ม AcOH ก็ได้

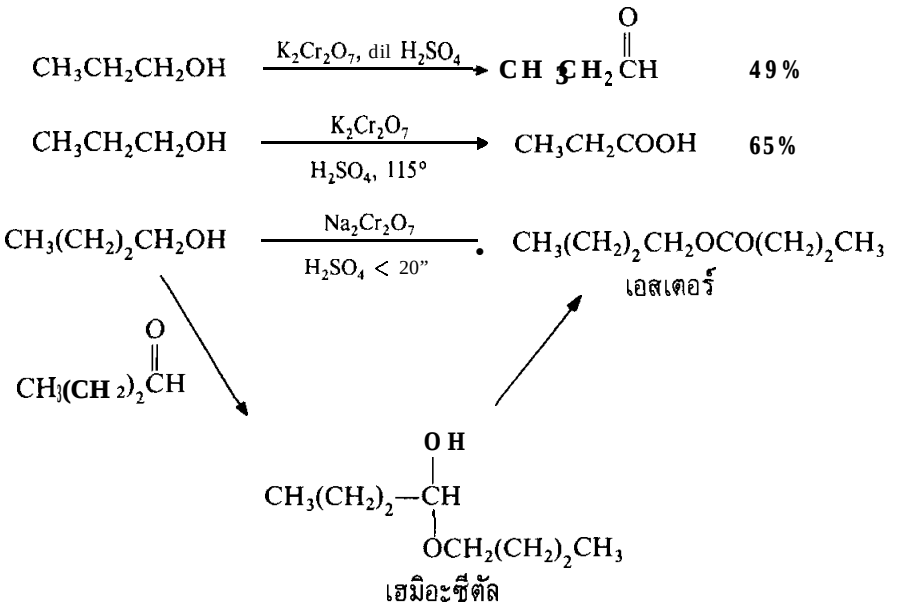
กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยกรดโครมิกนั้น ขั้นแรกเกิดการสร้างสารมัธยันตร์พวกโครเมตเอสเตอร์ขึ้นมาก่อน จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาขจัดออกด้วยนิวคลีโอไฟล์ซึ่งในที่นี้อาจเป็นน้ำ ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกมา



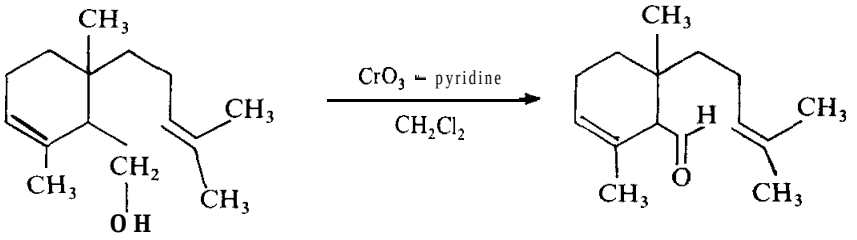
สำหรับสารประกอบพวก Mn^{7+} ไม่ค่อยนิยมใช้ออกซิไดส์พวกแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิไปเป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตนเท่าใดนัก ทั้งนี้เพราะมักเกิดการออกซิไดส์ต่อไปอีกไม่หยุดที่สารผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ สารประกอบพวกแมงกานีสที่ใช้กันอยู่บ่อย ๆ และไม่ให้ปฏิกิริยารุนแรงมากนักจะเป็นพวก MnO_2 (manganese dioxide) สำหรับ $KMnO_4$ (potassium permanaganate) จะใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปฏิกิริยารุนแรงและไปสิ้นสุดปฏิกิริยาที่สารผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะออกซิเดชันสูง ๆ เช่น พวกกรดคาร์บอกซิลิก

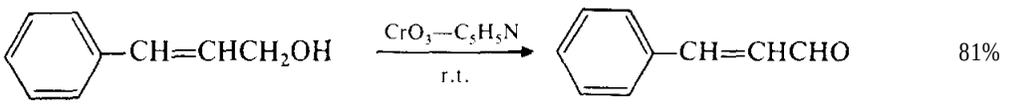
1.1.1 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นอัลดีไฮด์

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิไปเป็นอัลดีไฮด์นั้น จำเป็นต้องควบคุมสภาวะ (condition) ที่ใช้อย่างระมัดระวัง ทั้งนี้เพราะสารผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์เองจะถูกออกซิไดส์ต่อไปอีกให้ได้เป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้เช่นกัน นอกจากนี้อาจได้สารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เป็นเอสเตอร์ ซึ่งเกิดจากสารข้างเคียงอัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับอีกโมเลกุลหนึ่งของแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้ได้เป็นเฮมิอะซีตัล (hamiacetal) ซึ่งเมื่อถูกออกซิไดส์ต่อแล้วจะได้เป็นเอสเตอร์ได้

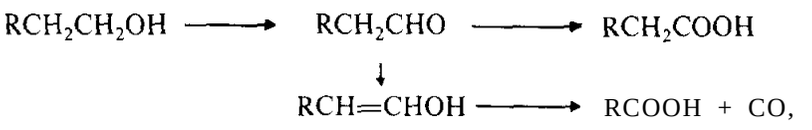


บางครั้งเราอาจใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโครเมียมไตรออกไซด์กับพีริดีน (pyridine) มาเป็นตัวออกซิไดส์ สารประกอบเชิงซ้อนนี้นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้ในการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนัลอื่น เช่น พันธะคู่อยู่ด้วย โดยที่การออกซิไดส์จะไม่ไปรบกวนที่พันธะคู่เลย *(อ่านเพิ่มเติมในหัวข้อ 1.4.2)* นอกจากนี้แล้วยังใช้ได้กับแอลกอฮอล์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดได้ง่าย เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาข้างเคียงอันอาจเกิดจากสารตั้งต้นแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับกรดได้ด้วย เช่น

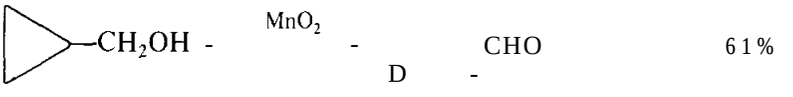




ส่วนมากมักไม่นิยมทำออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิด้วย $KMnO_4$ เท่าใดนัก เพราะอัลดีไฮด์ที่ได้มักถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก

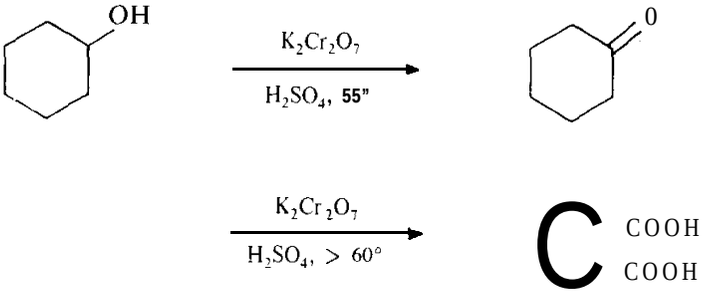


สารประกอบพวกแมงกานีสที่อาจใช้ออกซิไดส์แอลกอฮอล์ปฐมภูมิให้เป็นอัลดีไฮด์โดยไม่ถูกออกซิไดส์ข้ามไปจนถึงกรดคาร์บอกซิลิก คือ สารพวกแมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งจัดเป็นตัวออกซิไดส์อย่างอ่อน

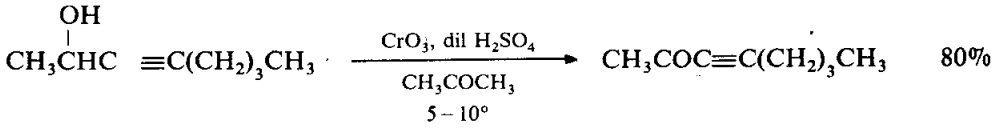


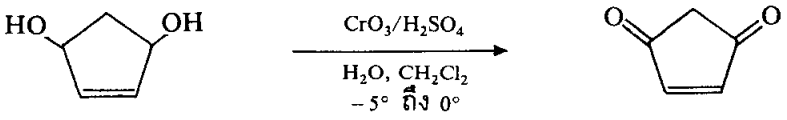
1.1.2 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิไปเป็นคีโตน

สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ในการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ทุติยภูมิด้วยกรดโครมิกก็คือคีโตน แต่ถ้าควบคุมสภาวะไม่ดีอาจเกิดการออกซิไดส์ต่อไปอีก จนได้กรดคาร์บอกซิลิกออกมาได้

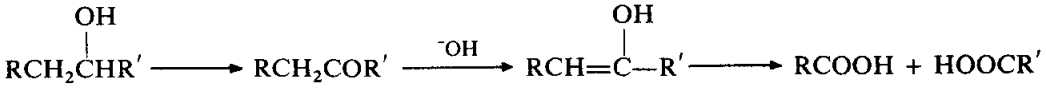


แอลกอฮอล์ทุติยภูมิที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามอยู่ด้วยอาจนำมาออกซิไดส์ให้เป็นคีโตนได้ โดยใช้โครเมียมไตรออกไซด์ในสารผสมของอะซีโตนกับสารละลายอ่อน ๆ ของกรดกำมะถัน (บางครั้งเราเรียกตัวออกซิไดส์ชนิดนี้ว่า Jone's reagent) ด้วยวิธีนี้การออกซิไดส์จะไม่ไปรบกวนที่พันธะคู่หรือพันธะสาม



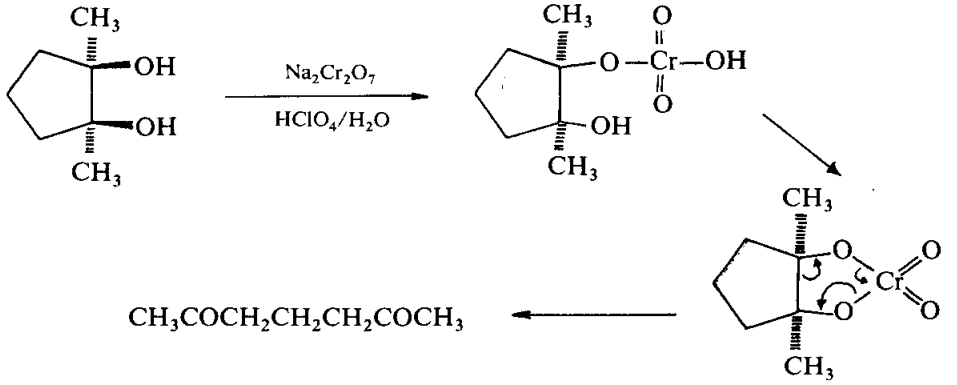


สำหรับการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ทุติยภูมิด้วยโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนตทำได้ในด่าง สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้เป็นคีโตน แต่ถ้าคีโตนนั้นมีอัลฟาไฮโดรเจน (α – hydrogen) ซึ่งทำให้มีโครงสร้างแบบอีนอล (enol) ได้แล้วนั้น คีโตนนั้นอาจถูกออกซิไดส์ต่อไปได้เป็นกรดคาร์บอกซิลิก



1.1.3 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ตติยภูมิ

โดยทั่วไปไม่สามารถออกซิไดส์แอลกอฮอล์ตติยภูมิด้วยกรดโครมิก แต่ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ตติยภูมิชนิดที่อยู่ในรูป 1, 2 – ไดออล (1, 2 – diol) แล้วนั้น จะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยกรดโครมิก ดังตัวอย่าง



สันนิษฐานว่ากลไกเริ่มแรกเกิดการสร้างโครเมตเอสเตอร์ก่อนเหมือนในปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์กับกรดโครมิกทั่วไป แต่เนื่องจากยังมีหมู่ไฮดรอกซีเหลืออยู่หนึ่งหมู่และอยู่ข้างเคียงด้วย จึงทำให้เกิดโครเมตเอสเตอร์ที่เป็นวง (cyclic chromate ester) ขึ้น และเพื่อที่จะเป็นการลดความเครียดของวงโครเมตเอสเตอร์นี้ จึงเกิดการแตกหักของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนตามมา ทำให้วงเปิดได้เป็นสารพวกไดคาร์บอนิล (dicarbonyl compound)

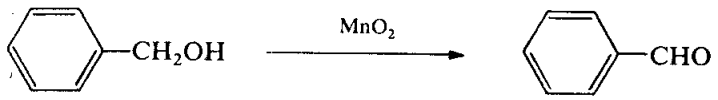
1.1.4 ออกซิเดชันของอัลลิลิกและเบนซิลิกแอลกอฮอล์

ด้วยเหตุที่เปอร์แมงกาเนตสามารถออกซิไดส์พันธะคู่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนของโอเลฟินได้ *(อ่านหัวข้อ 1.4.1)* ดังนั้นการที่จะออกซิไดส์อัลลิลิกแอลกอฮอล์โดยที่ไม่ให้ไปรบกวนที่พันธะคู่นั้น จึงจำเป็นต้องใช้แมงกานีสไดออกไซด์ (manganese dioxide) แทนเปอร์แมงกาเนต เมื่อออกซิไดส์อัลลิลิกแอลกอฮอล์ด้วยวิธีนี้จะได้สารพวกคาร์บอนีลที่ไม่อิ่มตัวในตำแหน่งอัลฟา-เบตา (α, β – unsaturated carbonyl compound)

$$CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow{MnO_2} CH_2{=}CHCHO$$

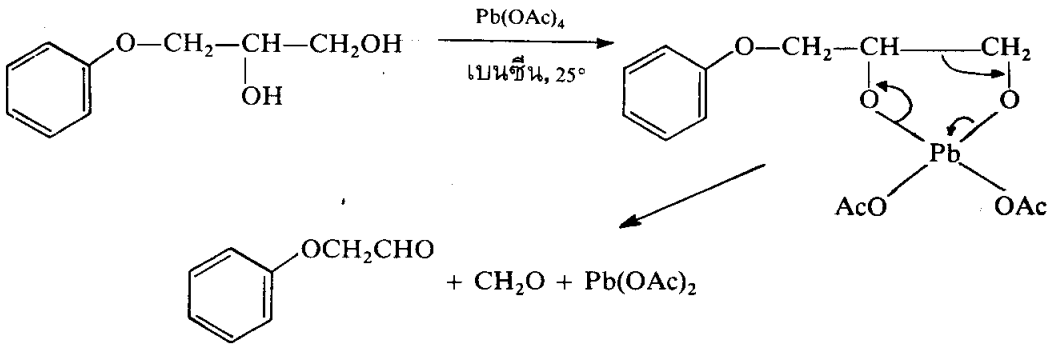
$$PhCH{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{MnO_2} PhCH{=}CHCHO$$

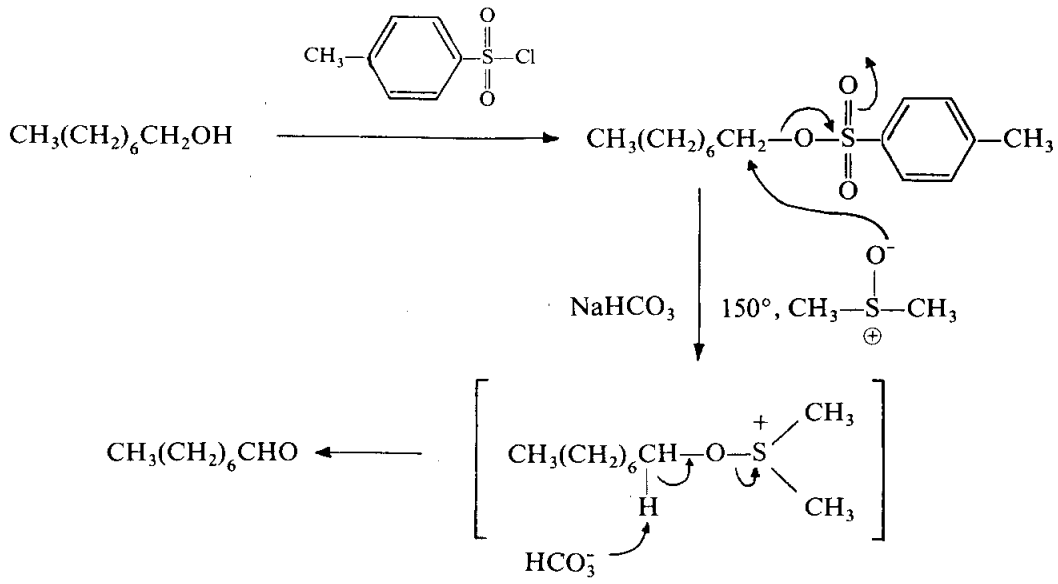
วิธีนี้สามารถใช้ได้กับพวกเบนซิลิกแอลกอฮอล์เช่นกัน แต่ไม่ค่อยนิยมใช้กับเบนซิลิกแอลกอฮอล์ปฐมภูมิหรือทุติยภูมิเท่าใดนัก เพราะปฏิกิริยาเกิดได้ช้า



1.2 ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ด้วยตัวออกซิไดส์อื่น ๆ

สารพวก 1,2 – ไดออล นอกจากจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยกรดโครมิกแล้วนั้น ยังอาจถูกออกซิไดส์ได้ด้วยตัวออกซิไดส์อื่น เช่น $Pb(OAc)_4$ (lead tetraacetate) ปฏิกิริยาทำในสารละลายของกรดน้ำส้มหรือเบนซีน ทำให้พันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนของ 1,2 – ไดออล แตกหักออกได้สารพวกคาร์บอนีลออกมา

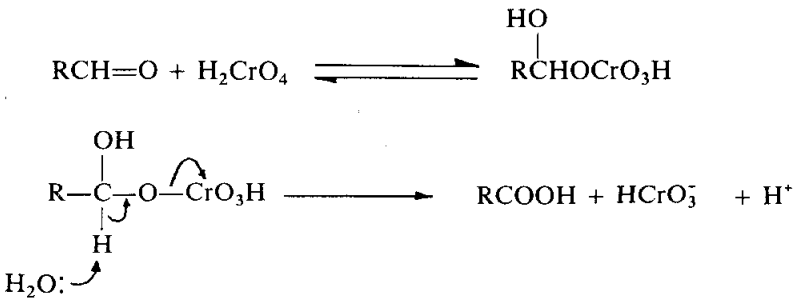




จากปฏิกิริยาข้างบนจะเห็นได้ว่า หลักการสำคัญของปฏิกิริยานี้ก็คือ เปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ให้เป็นหมู่หลุดที่ดีกว่า คือ หมู่พาราทอลูอีนซัลฟอเนตนั่นเอง

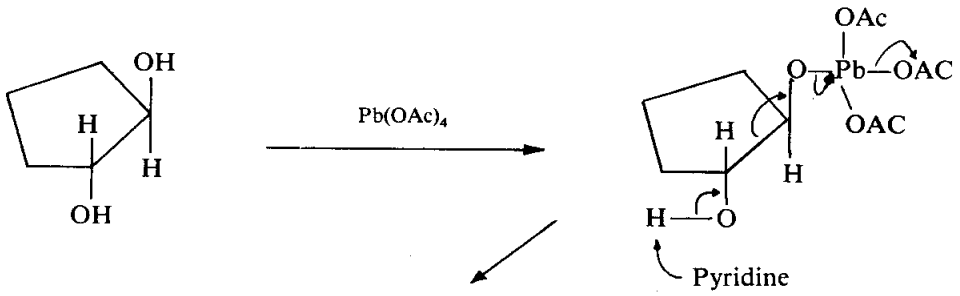
1.3 ออกซิเดชันของคีโตนและอัลดีไฮด์

มีรายงานการออกซิไดส์อัลดีไฮด์ด้วยสารประกอบพวกโครเมียมและแมงกานีสไว้บ้างเช่นกัน แต่รายละเอียดกลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่ค่อยมีคนสนใจมากนัก เชื่อว่าในการออกซิไดส์ด้วยพวกโครเมียมนั้นเกิดผ่านโครเมตเอสเตอร์ของอัลดีไฮด์ไฮเดรต (aldehyde hydrate) ซึ่งจะสลายตัวให้กรดคาร์บอกซิลิกออกมาโดยผ่านปฏิกิริยาขจัดออก



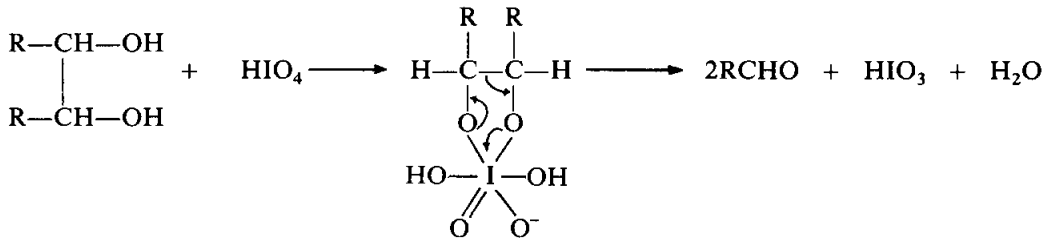
สำหรับการออกซิไดส์อัลดีไฮด์ด้วยสารละลายโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนตในน้ำที่มีกรดผสมอยู่ด้วยนั้น เชื่อว่ามีกลไกเกิดคล้ายกับในการออกซิไดส์ด้วยพวกโครเมียม แต่กรณีนี้จะเกิดผ่านเปอร์แมงกาเนตเอสเตอร์ (permanganate ester) ซึ่งจะสลายตัวให้กรดคาร์บอกซิลิกเช่นเดียวกัน

อย่างไรก็ตาม มีผู้เสนอว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยานั้น ไม่น่าจะเกิดผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นวง เนื่องจากว่าถ้าผ่านสารมัธยันตร์ที่เป็นวงแล้ว การออกซิไดส์สารพวกทรานส์ 1,2-ไดออล ซึ่งมีหมู่ OH อยู่ตรงข้ามกันนั้น ไม่น่าจะเกิดขึ้นได้ แต่ในความเป็นจริงแล้วพบว่าสามารถออกซิไดส์สารพวกนี้ได้และปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นเมื่อทำในพีริดีน จึงสันนิษฐานว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาน่าจะเป็นอีกแบบดังนี้



$$CH_3COOH + CHO(CH_2)_3CHO + Pb(OAc)_2$$

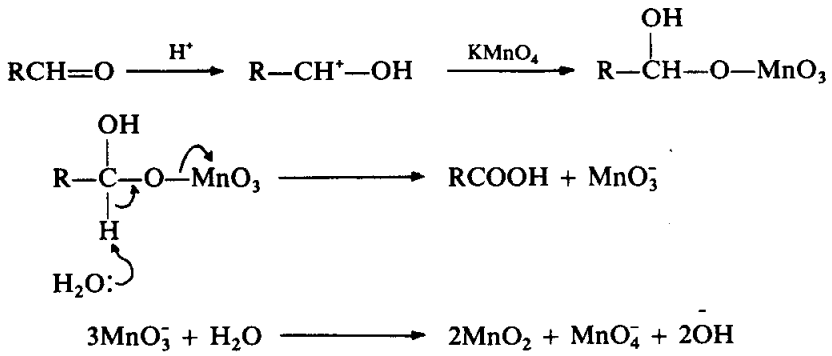
ตัวออกซิไดส์อีกตัวที่สามารถแตกพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนของ 1,2-ไดออล ไปเป็นสารพวกคาร์บอนีลได้เช่นกันคือ กรดเปอร์ไอโอดิก (periodic acid), HIO_4 ดังสมการ



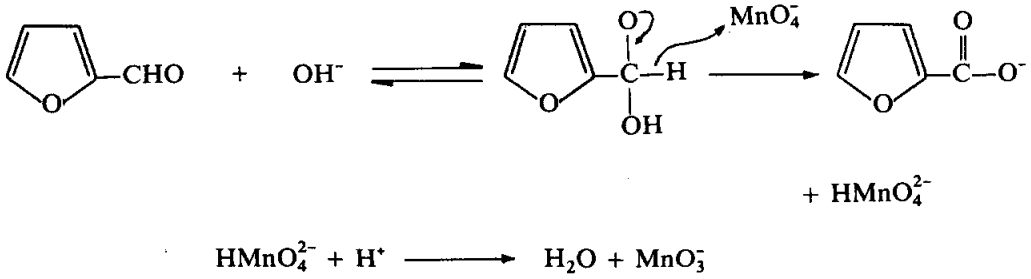
ในการทดลองทั่วไปเราจะเติมเงินไนเตรต (silver nitrate) ลงไปในปฏิกิริยา เพื่อตรวจสอบว่ามีการออกซิไดส์เกิดขึ้นไหม ถ้ามีการออกซิไดส์เกิดขึ้น เงินไนเตรตจะเข้าทำปฏิกิริยากับกรดไอโอดิกที่เกิดขึ้นให้ได้เงินไอโอเดตออกมาเป็นตะกอนขาวสังเกตเห็นได้

$$HIO_3 + AgNO_3 \longrightarrow HNO_3 + AgIO_3\downarrow$$

การออกซิไดส์แอลกอฮอล์ไปเป็นอัลดีไฮด์หรือคีโตนที่นิยมใช้อีกวิธีหนึ่งคือ ใช้แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับพารา-ทอลูอีนซัลฟอนิลคลอไรด์ (p-toluene sulphonyl chloride) ให้ได้ซัลฟอเนตเอสเตอร์ซึ่งเมื่อต้มกลั่นกับไดเมธิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulphoxide, DMSO) ในสารละลายที่เป็นด่าง ก็จะเกิดปฏิกิริยาขจัดออกให้ได้อัลดีไฮด์หรือคีโตนตามต้องการ

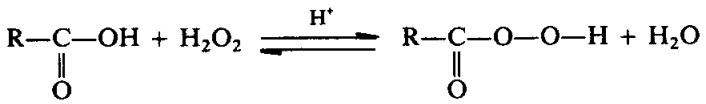


การออกซิไดส์อัลดีไฮด์ด้วยสารละลายโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนตในสภาวะที่เป็นด่างนั้น ได้มีคนทำการทดลองแล้วเสนอว่า กลไกของปฏิกิริยาน่าจะเกิดผ่านการเคลื่อนย้ายของไฮไดรด์ (hydride transfer) ไปยังเปอร์แมงกาเนต



1.3.1 ออกซิเดชันด้วยเปอร์ออกซีแอซิด

สารพวกเปอร์ออกซีแอซิด (peroxy acid) หรือที่ได้ยินกันบ่อย ๆ ว่า เปอร์แอซิด (per-acid) นั้น สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง



กรดที่ใช้เป็นตัวเร่งเมื่อ R เป็นสารอะลิฟาติก คือ กรดซัลฟูริกเข้มข้น ปฏิกิริยาจะดำเนินมาทางขวาได้ดีขึ้นเมื่อเราขจัดเอาน้ำออก ในกรณีที่ R เป็นสารอะโรเมติกเราจะใช้กรดมีเธนซัลฟอนิก (methanesulfonic acid) แทน ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายได้ด้วย

บางครั้งอาจสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับแอนไฮไดรด์ (anhydride) ของกรดที่ต้องการ ดังสมการ

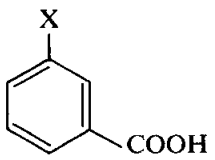
$$(CF_3CO)_2O + H_2O_2 \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{CF_3COOH} + CF_3CO_2H$$

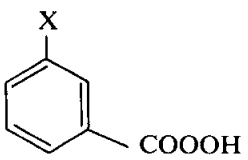
การแยกเอาเปอร์แอซิดออกจากสารข้างเคียงที่เกิดตามออกมาด้วย ซึ่งก็คือ กรดคาร์บอกซิลิกนั้น เราอาจใช้ด่างหรือบัฟเฟอร์ (buffer) ใส่ลงไปเพื่อกำจัดกรดออกจากเปอร์แอซิดนั้น ๆ ได้ โดยอาศัยหลักที่ว่า เปอร์แอซิดของกรดชนิดเดียวกันจะมีความเป็นกรดน้อยกว่ากรดคาร์บอกซิลิกนั้น ๆ ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนจากค่า pK_a ของกรดพวกนี้ดังตัวอย่าง กรดฟอร์มิกเป็นกรดมากกว่ากรดเปอร์ฟอร์มิกและกรดอะซีติกเป็นกรดมากกว่ากรดเปอร์อะซีติก

กรดคาร์บอกซิลิก	pK_a
HCOOH	3.6
HCOOOH	7.1
CH_3COOH	4.8
CH_3COOOH	8.2

การเรียกชื่อเปอร์แอซิดให้เรียกโดยใส่คำว่า เปอร์ (per –) ไว้ข้างหน้า ตามด้วยชื่อของกรดคาร์บอกซิลิกนั้น ๆ ตัวอย่างเปรียบเทียบเปอร์แอซิดที่ใช้บ่อยกับกรดคาร์บอกซิลิก

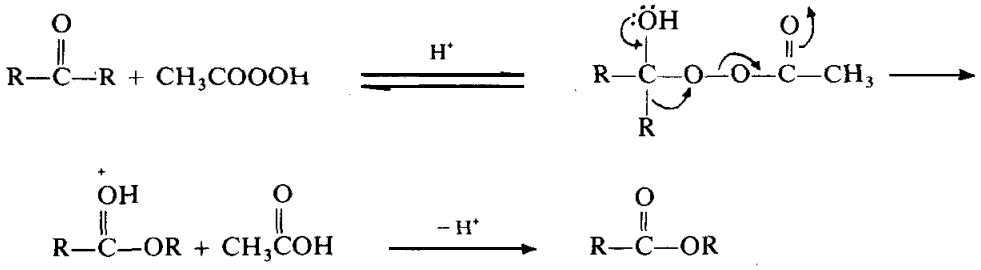
กรดคาร์บอกซิลิก	**เปอร์แอซิด**
HCOOH formic acid	HCOOOH performic acid
CH_3COOH acetic acid	CH_3COOOH peracetic acid
CF_3COOH trifluoroacetic acid	CF_3COOOH trifluoroperacetic acid



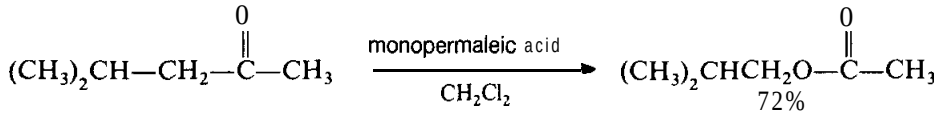


X =	H	benzoic acid	perbenzoic acid
X =	Cl	m – chlorobenzoic acid	m – chloroperbenzoic acid (mCPBA)

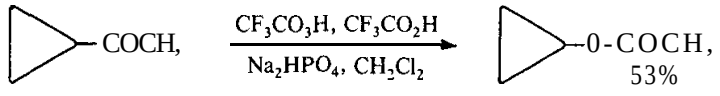
ปฏิกิริยาออกซิไดส์หมู่คาร์บอนิลของคีโตนด้วยเปอร์แอซิดนั้น เกิดขึ้นในลักษณะที่ทำให้เกิดการเพิ่มของออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลสารตั้งต้น โดยเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเข้า (addition reaction) ไปที่หมู่คาร์บอนิลก่อน จากนั้นจะตามด้วยการย้ายของหมู่อัลคิลไปที่ออกซิเจน ปฏิกิริยานี้มีชื่อเฉพาะว่า Baeyer – Villiger reaction



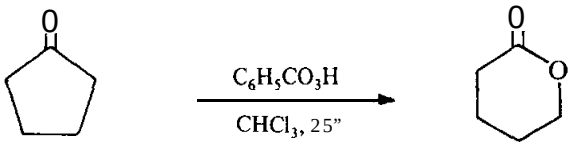
ปฏิกิริยาเกิดได้ดีเมื่อมีกรดเป็นตัวเร่ง สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอะลิฟาติกคีโตนจะเป็นเอสเตอร์ ดังสมการ



หรือ



จากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า ถ้าเริ่มจากคีโตนที่เป็นวงเราจะได้แล็คโตน (lactone)



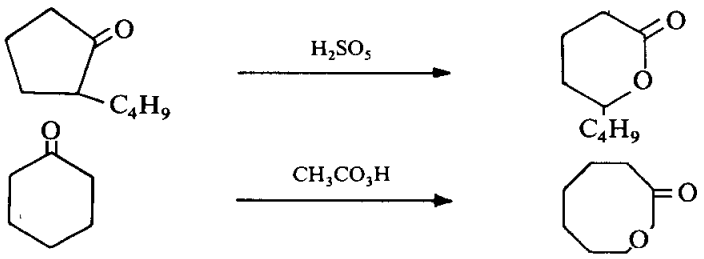
กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า ถ้าเริ่มต้นด้วยคีโตนที่ไม่สมมาตร (unsymmetrical ketone) สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นตัวใดนั้นต้องขึ้นกับว่าหมู่อัลคิลไหนจะเป็นตัวย้าย ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับความสามารถในการย้าย (migratory aptitude) ของหมู่อัลคิลในปฏิกิริยานี้ พบว่าพอสรุปได้ว่า ความสามารถในการย้ายของหมู่ต่าง ๆ เมื่อเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้

tert – alkyl, sec – alkyl > benzyl, phenyl > pri – alkyl > cyclopropyl > methyl

ส่วนสาเหตุที่แน่นอนที่จะเป็นตัวชี้ว่าหมู่ใดควรจะเป็นหมู่ที่ย้ายได้เร็วกว่าหรือช้ากว่าไม่เป็นที่ปรากฏแน่ชัด แต่เชื่อว่าคงมีผลจากหลายอย่าง เช่น ความเกะกะ (steric effect) ของ

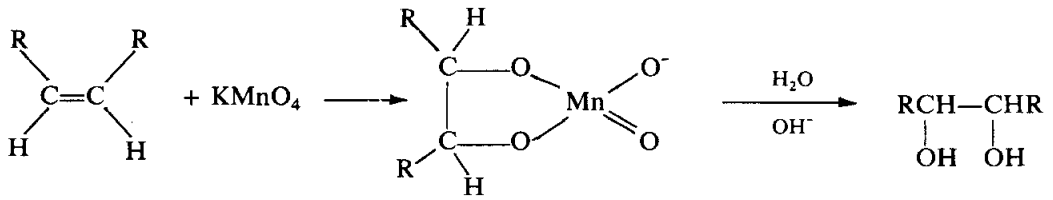
ตัวย้าย ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนตัวย้าย ตลอดจนการจัดเรียงตัวของอะตอมบนตัวย้าย น่าจะมีบทบาทในเรื่องนี้ด้วย

ตัวอย่างอื่น ๆ ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคีโตนที่เป็นวงด้วยเปอร์แอซิดให้ได้แล็คโตน

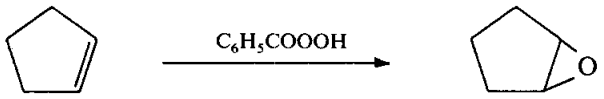


1.4 ออกซิเดชันที่พันธะคู่ของโอเลฟิน

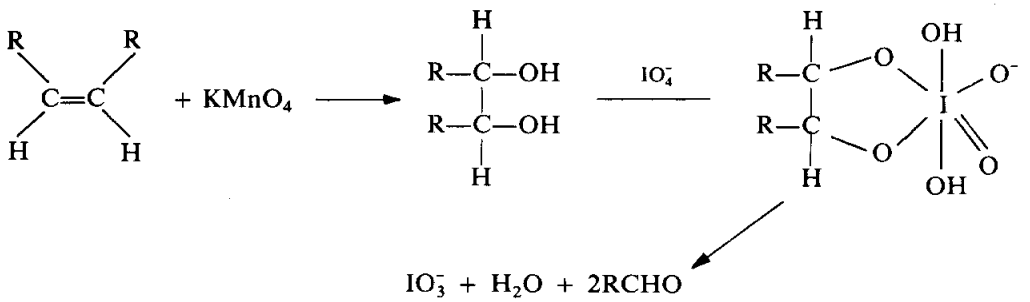
พันธะคู่ของโอเลฟินถูกออกซิไดส์ได้สารผลิตภัณฑ์แตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับรีเอเจนต์และสภาวะที่ใช้ เราอาจแบ่งการแยกออกซิไดส์ที่พันธะคู่ของโอเลฟินออกได้ 2 แบบ คือ แบบแรกเกิดการออกซิไดส์ที่พันธะพายโดยที่พันธะซิกมายังคงอยู่ วิธีนี้พันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนไม่แตกหักไป ส่วนมากสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มักเป็นพวกไกลคอล (glycol) และอีปอกไซด์ (epoxide)



หรือ



ส่วนอีกแบบหนึ่งนั้นเกิดแตกหักทั้งพันธะพายและซิกมา สารผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเป็นอัลดีไฮด์ คีโตน หรือกรดคาร์บอกซิลิก



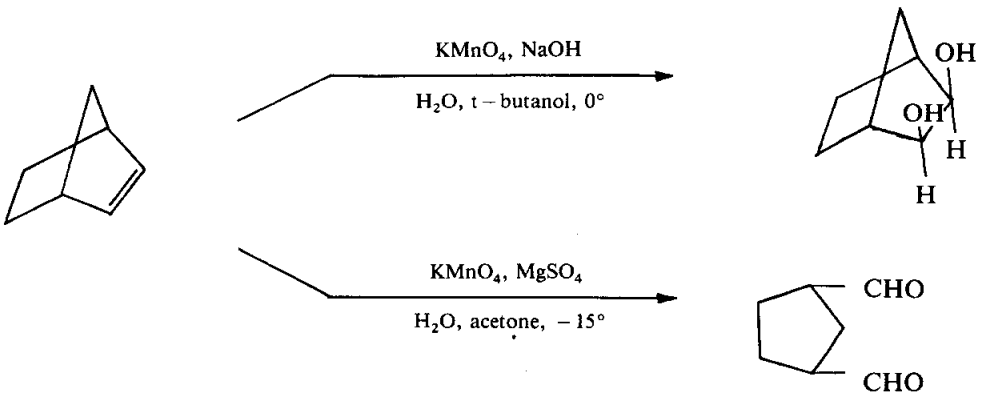
การที่จะเกิดปฏิกิริยาแบบไหนย่อมขึ้นอยู่กับสภาวะและตัวออกซิไดส์ที่ใช้ ซึ่งการจะแยกออกให้เห็นได้ดังนี้

รีเอเจนต์	สารผลิตภัณฑ์
ออกซิเดชันที่พันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนไม่แตกหักไป	
$KMnO_4/OH^-$ (เย็น)	ไกลคอล
OsO_4 ตามด้วย Na_2SO_3	ไกลคอล
เปอร์ออกซีแอซิดและเปอร์ออกไซด์	อีปอกไซด์
ออกซิเดชันที่ทำให้พันธะคาร์บอน-คาร์บอนแตกหักไป	
$KMnO_4$ (ร้อน)	กรดคาร์บอกซิลิก และคีโตน
โอโซน (ไม่กล่าวถึงในเล่มนี้)	กรดคาร์บอกซิลิก คีโตน อัลดีไฮด์

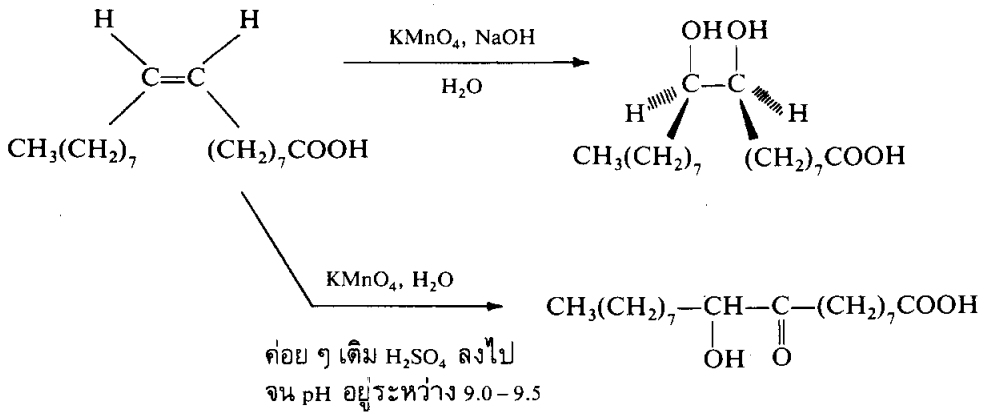
1.4.1 ออกซิเดชันด้วยสารประกอบพวกแมงกานีสและออสเมียม

นิยมใช้พวกเปอร์แมงกาเนตและออสเมียมเตตรอกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์พันธะคู่ของโอเลฟิน เพื่อให้เกิดการเพิ่มออกซิเจนเข้าไปที่พันธะคู่ สภาวะที่ใช้ควรจะระมัดระวัง โดยเฉพาะกรณีเปอร์แมงกาเนต เพราะถ้าไม่ควบคุมสภาวะที่ใช้ให้ดีอาจเกิดการแตกหักของพันธะคู่ไปเลยก็ได้ ตัวอย่างเช่น เมื่อเราออกซิไดส์โอเลฟินตัวอย่างด้วยโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนตในน้ำในสภาวะที่เป็นด่าง เราจะได้สารพวกที่มีหมู่ไฮดรอกซี (—OH) อยู่ติดกันสองหมู่ ที่เราเรียกว่า 1,2–ไดออล (1,2–diol) หรือไกลคอล

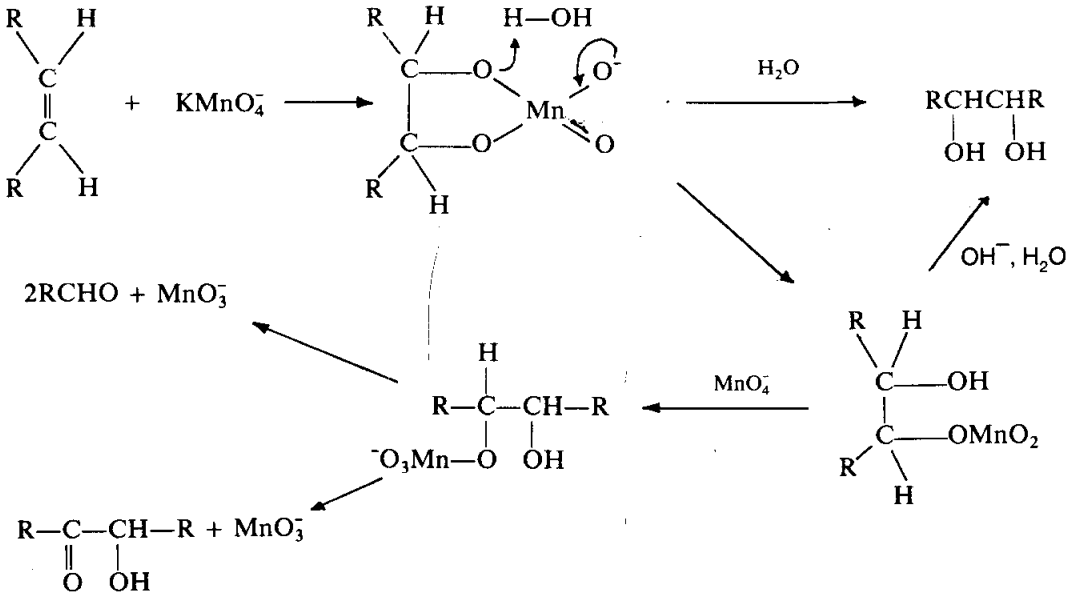
แต่ถ้าเปลี่ยนสภาวะไปโดยทำให้สารละลายเป็นด่างน้อยลงโดยการเติมกรดหรือบัฟเฟอร์จน pH เพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่ง อาจเกิดการแตกหักของพันธะคู่ไปได้เลย เช่น



หรือในบางปฏิกิริยาอาจหยุดอยู่แค่เพียงสารพวกอัลฟา-ไฮดรอกซีคีโตน (α – hydroxy-ketone) ดังตัวอย่าง

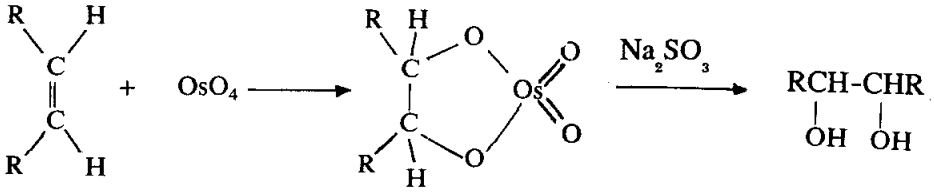


กลไกการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดส์ของพันธะคู่ของโอเลฟินไปเป็นสารพวกอัลฟา-ไฮดรอกซีคีโตน หรือจนเกิดการแตกหักของพันธะคู่ไปเลยนั้น มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

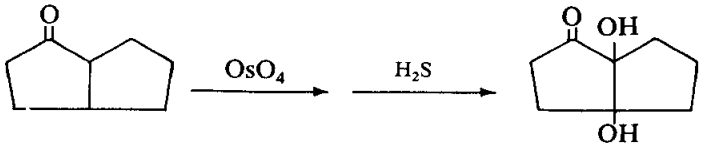


จะเห็นว่าสภาวะที่ใช้เพื่อที่จะให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการนั้น ต้องระมัดระวังเป็นพิเศษ และด้วยเหตุที่กลไกเกิดผ่านแมงกาเนตเอสเตอร์ที่เป็นวง ดังนั้นไกลคอลที่ได้ออกมาจึงมีสเตอรีโอเคมี (stereochemistry) เป็นซิส (cis) เสมอ

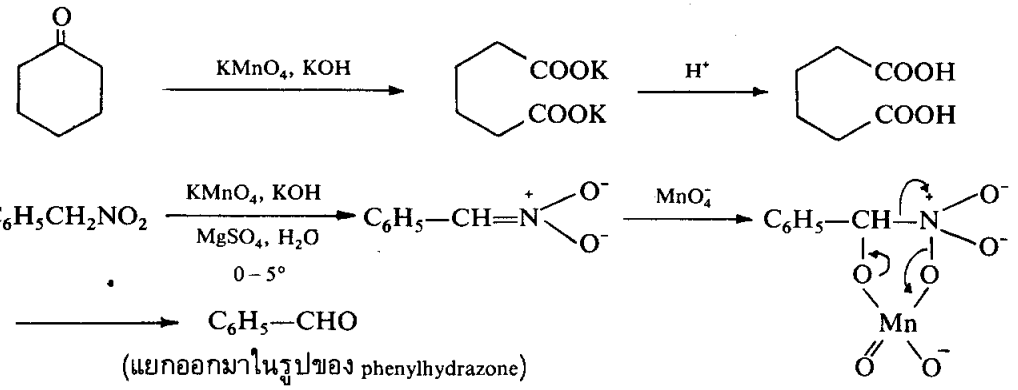
ตัวออกซิไดส์อีกตัวที่สามารถออกซิไดส์พันธะคู่ให้ได้ไกลคอลโดยไม่เกิดการออกซิไดส์ต่อไปจนถึงสารผลิตภัณฑ์อื่นก็คือ ออสเมียมเตตรอกไซด์ (osmium tetroxide) ในกรณีนี้ก็เกิดผ่านออสเมตเอสเตอร์ที่เป็นวง ซึ่งหลังจากใส่ด่างหรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ (hydrogen sulfide) หรือพวกไบซัลไฟท์ไอออน (bisulfite ion) SO_3^{2-} ลงไปแล้ว จะได้สารไกลคอลออกมา



หรือ

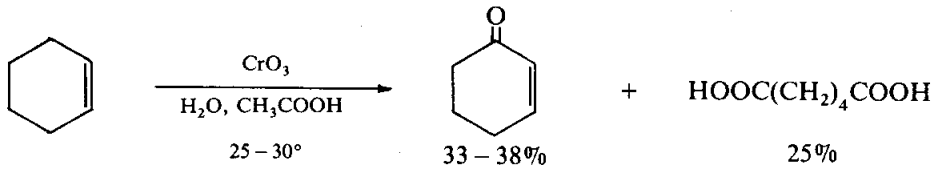


สารประกอบอื่นที่สามารถเกิดพันธะคู่ได้ เช่น คีโตนที่เปลี่ยนเป็นอีนอลได้ (enolisable ketone) สารพวกไนโตรอัลเคนชนิดปฐมภูมิและทุติยภูมิ เมื่อทำปฏิกิริยากับเปอร์แมงกาเนตในด่างก็เกิดออกซิเดชันได้เช่นกัน

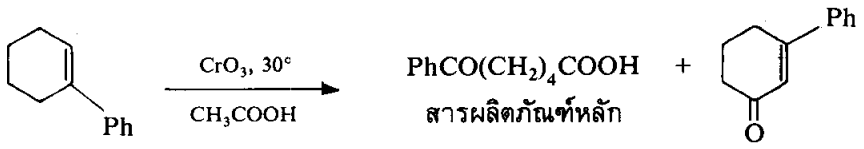


1.4.2 ออกซิเดชันด้วยสารประกอบพวกโครเมียม

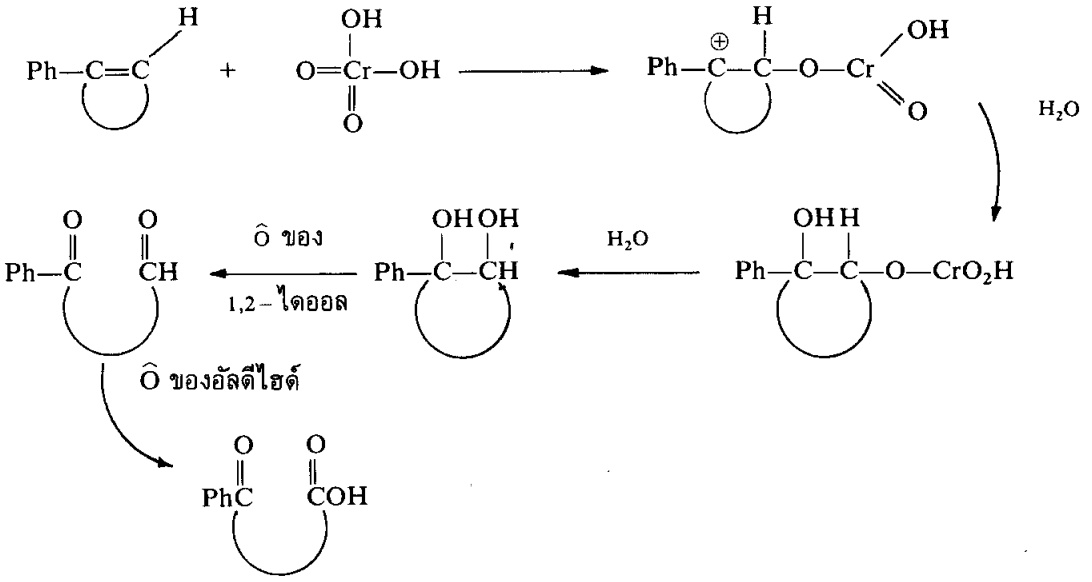
การออกซิไดส์โอเลฟินด้วยกรดโครมิกค่อนข้างยุ่งยาก มักได้สารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งเกิดจากพันธะ C—H ที่ตำแหน่งอัลลิลิกถูกออกซิไดส์ตามออกมาด้วย ปฏิกิริยานี้พบมากในพวกโอเลฟินที่เป็นวง เช่น ไซโคลเฮกซีน (cyclohexene)



ปฏิกิริยานี้พบว่า เมื่อมีหมู่ฟีนิลเกาะติดที่พันธะคู่จะเกิดการแตกหักที่พันธะคู่มากกว่าออกซิเดชันของพันธะ C—H ที่ตำแหน่งอัลลิลิก



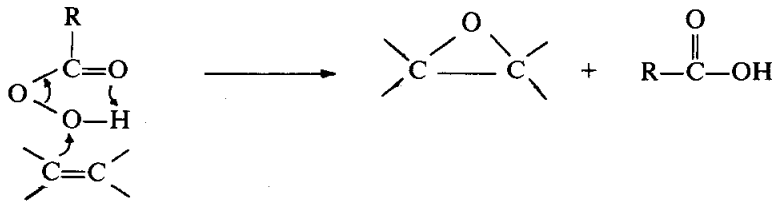
ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า เป็นเพราะกลไกเกิดผ่านคาร์บอเนียมไอออน การที่มีหมู่ฟีนิลอยู่ข้างเคียงคาร์บอเนียมไอออนจะช่วยทำให้คาร์บอเนียมไอออนนั้นเสถียร

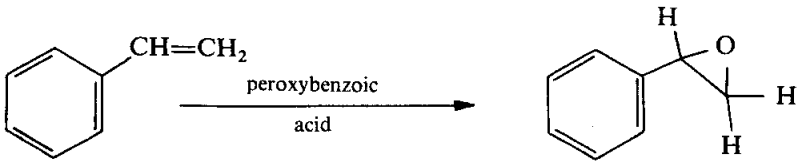


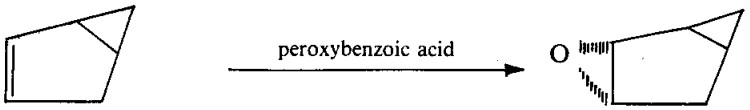
อย่างไรก็ตาม มีผู้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอเลฟินด้วยกรดโครมิกแล้วพบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ออกมาหลายชนิดอันเป็นที่ยุ่งยากมาก จึงไม่ค่อยมีผู้นิยมศึกษาต่อเรื่องกลไกการเกิดสารผลิตภัณฑ์เหล่านั้น

1.4.3 ออกซิเดชันด้วยเปอร์ออกซีแอซิดและเปอร์ออกไซด์

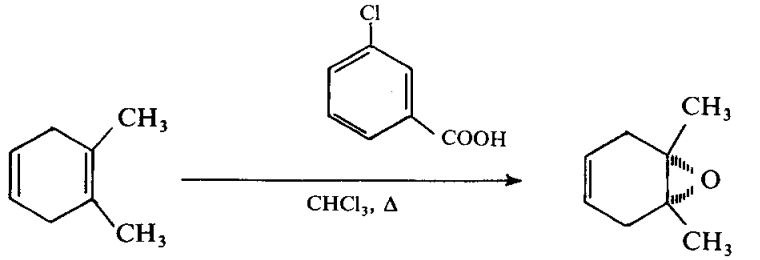
ปฏิกิริยาที่ใช้กันมากและรู้จักกันดีก็คือ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนโอเลฟินไปเป็นอีปอกไซด์ (epoxide) ตัวออกซิไดส์ที่ใช้คือ พวกเปอร์แอซิด กลไกของปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มเข้าแบบซิน (syn addition) คือ เปอร์แอซิดจะเข้าทำปฏิกิริยากับโอเลฟินทางด้านที่ไม่มีสิ่งเกะกะกีดขวาง ทำให้ได้อีปอกไซด์ชนิดที่มีความเกะกะน้อยที่สุด ปฏิกิริยานี้เราเรียกว่า อีปอกซิเดชัน (epoxidation)





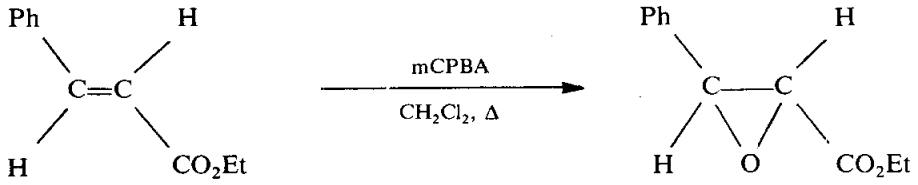


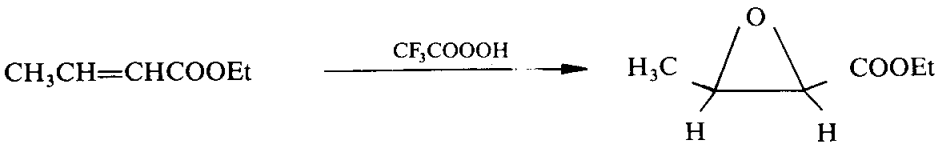
นอกจากจะพบว่าเปอร์แอซิดจะเข้าทำปฏิกิริยากับโอเลฟินทางด้านที่มีความเกะกะน้อยที่สุดแล้ว ยังพบว่าเปอร์แอซิดที่มีหมู่เกาะชนิดดึงอิเล็กตรอนออกจากหมู่คาร์บอนีลจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ส่วนโอเลฟินที่มีหมู่เกาะชนิดที่ให้อิเล็กตรอนแก่พันธะคู่จะเกิดได้เร็วกว่าโอเลฟินปกติ ตัวอย่างเช่น CF_3COOOH จะเป็นตัวออกซิไดส์ดีกว่า CH_3COOOH และโอเลฟินที่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโอเลฟินที่ไม่มีหมู่อัลคิลเกาะอยู่



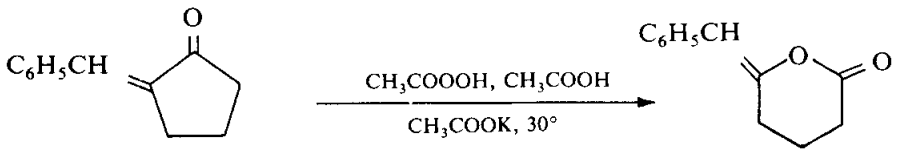
68 – 78%

ฉะนั้น ในกรณีที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่พันธะคู่ของโอเลฟินลดน้อยถอยไปจะด้วยเหตุใดก็ตาม เช่น อาจจะคอนจูเกต (conjugate) กับวงอะโรเมติก หรือมีหมู่เกาะที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากพันธะคู่นั้น ปฏิกิริยาอีปอกซิเดชันก็จะเกิดได้ยากขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้เปอร์แอซิดที่แรง ๆ เช่น CF_3COOOH หรือกรดเมตาคลอโรเปอร์เบนโซอิก (mCPBA)

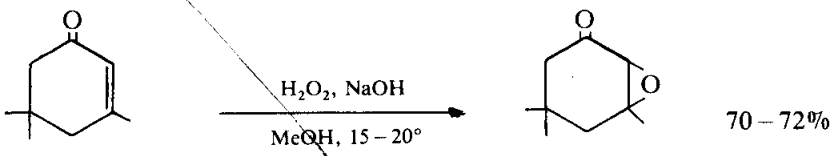




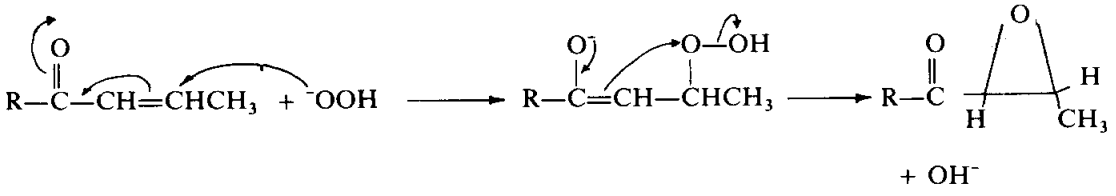
โอเลฟินที่เกาะติดกับหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกพวกนี้ นอกจากต้องใช้เปอร์แอซิดที่แรง ๆ แล้ว เราอาจทำอีปอกซิเดชันได้ด้วยสารพวกไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือพวกอัลคิลไฮโดร-เปอร์ออกไซด์ (alkyl hydroperoxide) ในด่าง พวกนี้ทำให้ได้ตัวออกซิไดส์ที่เป็นเกลือของไฮโดร-เจนเปอร์ออกไซด์ หรือเกลือของอัลคิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ตามลำดับ ($^-$OOH, ROO$^-$) ตัวอย่าง เช่น เมื่อทำอีปอกซิเดชันของสาร α,β – unsaturated ketone ข้างล่างนี้ด้วยเปอร์แอซิด พบว่าจะไม่เกิดออกซิเดชันที่พันธะคู่ แต่จะไปเกิดที่หมู่คาร์บอนิลด้วยปฏิกิริยาดังที่ได้กล่าวแล้วในหัวข้อ 1.2.1



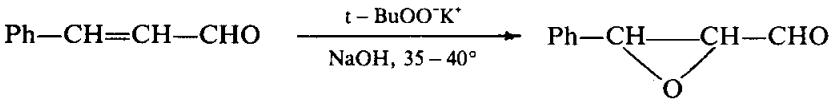
ดังนั้นเมื่อต้องการให้เกิดอีปอกซิเดชันที่พันธะคู่ของสารพวก α,β – unsaturated ketone เราจะทำปฏิกิริยาโดยใช้เกลือของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แทน

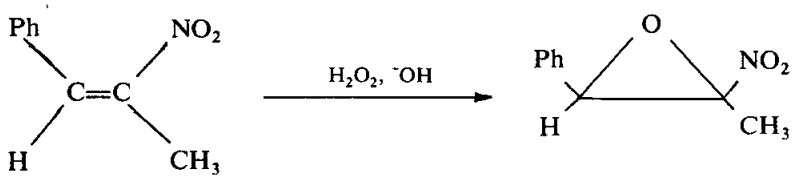


กลไกการเกิดปฏิกิริยาสันนิษฐานว่า เกิดผ่านปฏิกิริยาเพิ่มเข้าของไฮโดรเจนเปอร์-ออกไซด์แอนไอออนไปที่พันธะคู่ตรงตำแหน่งที่ขาดอิเล็กตรอนของ α,β – unsaturated ketone

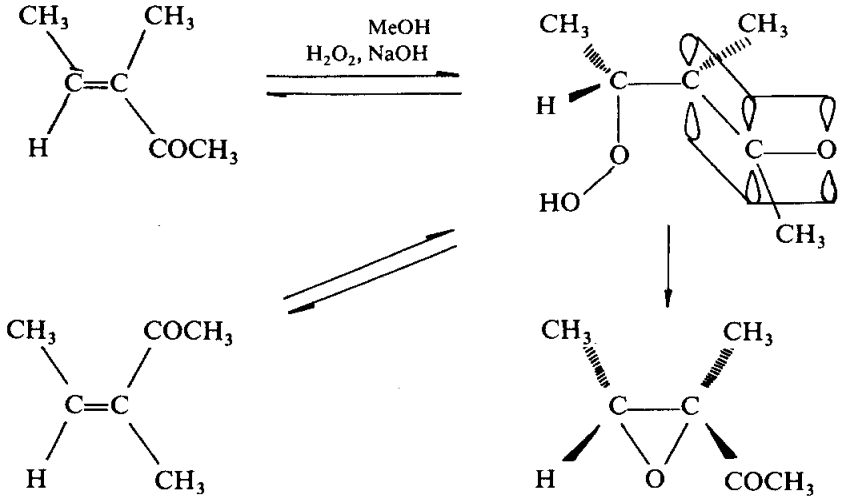


ตัวอย่างการออกซิไดส์สารประกอบอื่น ๆ ที่มีโครงสร้างคล้ายกับพวกสาร α,β-unsaturated ketone

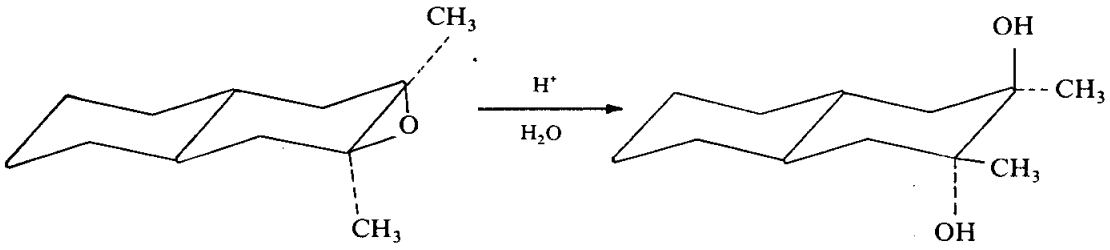




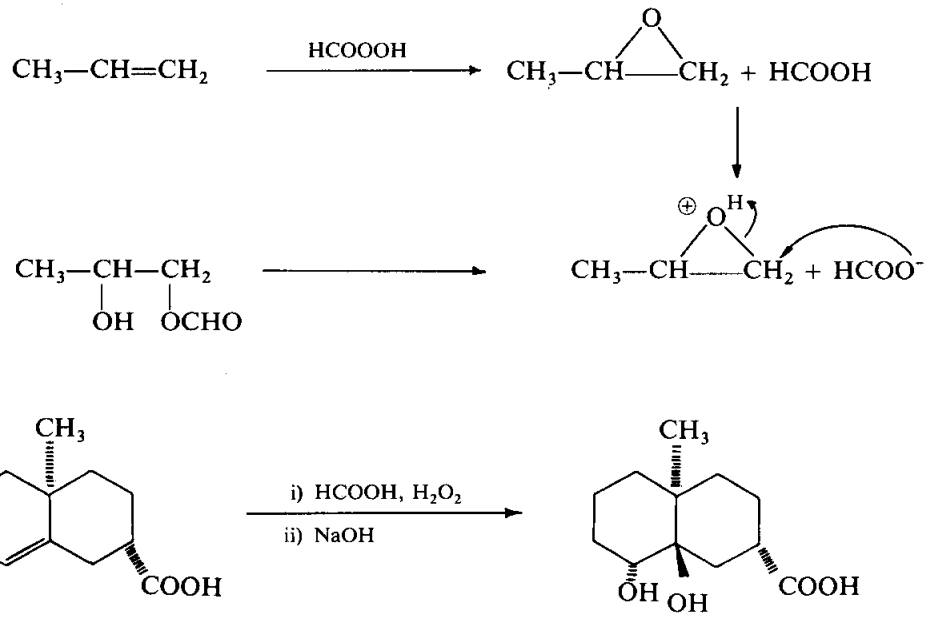
ปฏิกิริยาการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในด่างเป็นตัวออกซิไดส์นั้น จะให้สเตอรีโอเคมีเป็นแบบสเตอรีโอซีเล็กทีฟ (stereoselective) คือไม่ว่าจะเริ่มต้นจากสารตั้งต้นไอโซเมอร์ใดก็ตาม สารผลิตภัณฑ์อีปอกไซด์ที่ได้ส่วนมากจะมีเพียงตัวเดียวเท่านั้น คือเป็นตัวที่เกิดมาจากการจัดตัวของหมู่ใหญ่สองหมู่ คือ คาร์บอนีลกับหมู่ใหญ่ที่ตำแหน่งเบตา (β – position) ให้อยู่ห่างกันมากที่สุด ตามตัวอย่างก็คือ จัดตัวให้หมู่เมธิล (methyl) ที่ตำแหน่งเบตาอยู่ตรงข้ามกับหมู่คาร์บอนีล



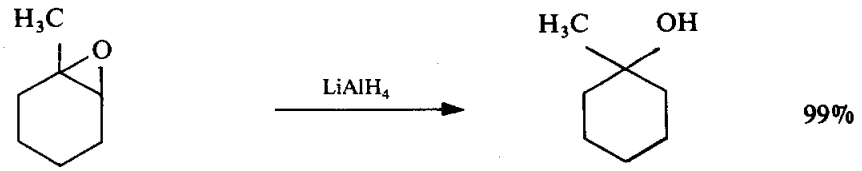
สิ่งที่ต้องระมัดระวังอันหนึ่งเมื่อทำอีปอกซิเดชันก็คือ อีปอกไซด์ที่ได้นั้นมักจะถูกเปิดวงได้ง่ายเมื่อมีนิวคลีโอไฟล์อยู่ในปฏิกิริยา เช่น ถ้าทำปฏิกิริยาในน้ำที่มีกรดอยู่ด้วยนั้น วงอีปอกไซด์จะเปิดออกได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาเพิ่มเข้าแบบแอนไท (anti addition) ทำให้ได้ไดออล



ในบางครั้งเมื่อเราใช้กรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid) หรือกรดไตรฟลูออโรเปอร์-อะซีติก (trifluoroperacetic acid) เป็นตัวออกซิไดส์แล้วนั้น จะเกิดสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งเป็นกรดคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นจากเปอร์แอซิดพวกนี้ เช่น เกิดกรดฟอร์มิกจากกรดเปอร์ฟอร์มิก กรดคาร์บอกซิลิกที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยาเปิดวงอีปอกไซด์ออกให้ได้ไดออลโมโนเอสเตอร์ (diol monoester) หรือถ้าเกิดมีนิวคลีโอไฟล์ที่เป็นหมู่ OH^- อยู่ในปฏิกิริยาวงอีปอกไซด์ก็จะถูกเปิดออกได้เช่นกัน

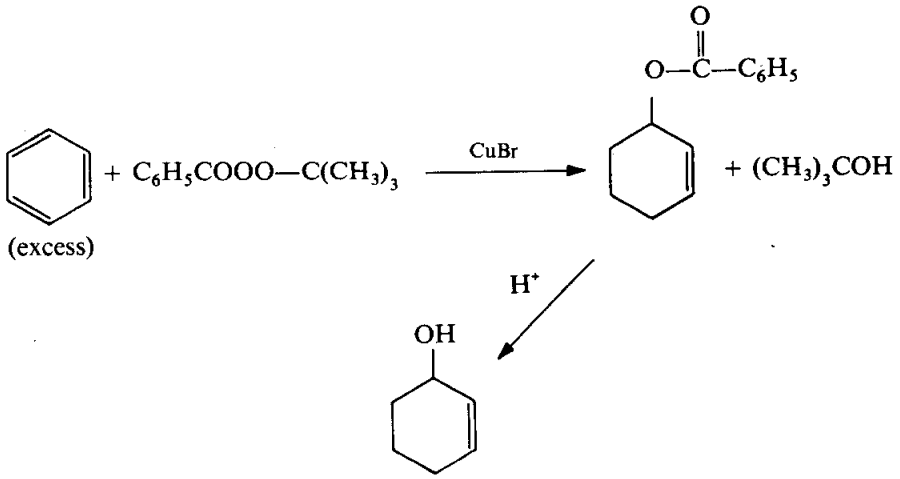


สารพวกอีปอกไซด์ถูกเปิดวงออกได้โดย $LiAlH_4$ (lithium aluminium hydride) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ *(อ่านรายละเอียดในบทที่ 2)* รีดักชันเกิดได้โดยไฮไดรด์ (hydride) จะเข้าทำปฏิกิริยาที่วงอีปอกไซด์ทางด้านที่มีหมู่เกาะอยู่น้อยสุด

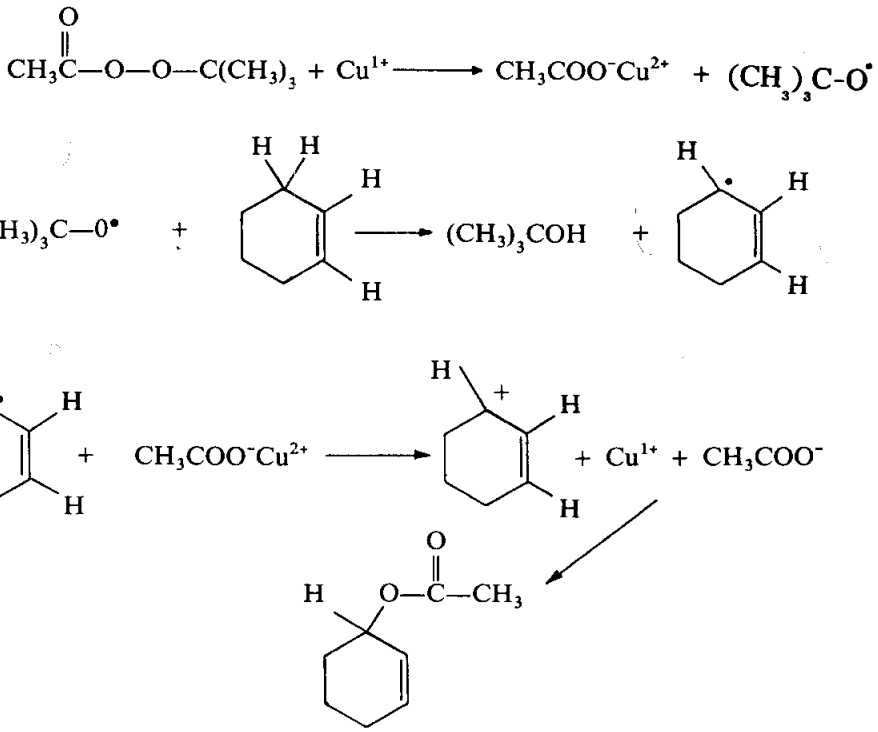


1.5 ออกซิเดชันที่ตำแหน่งอัลลิลิกของโอเลฟิน

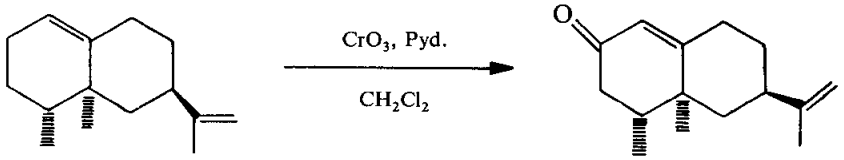
สารพวกโอเลฟินนอกจากจะถูกออกซิไดส์ที่พันธะคู่ได้แล้ว ยังมีอีกตำแหน่งหนึ่งที่จะถูกออกซิไดส์ได้ ตำแหน่งนั้นคือ ที่พันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอน-ไฮโดรเจนตรงตำแหน่งอัลลิลิก (allylic C—H) ตรงตำแหน่งนี้ของโอเลฟินไฮโดรเจนจะหลุดออกได้ง่ายเมื่อให้ทำปฏิกิริยากับพวกเปอร์เอสเตอร์ เช่น เทอร์เทียรีบิวทิลเอสเตอร์ (t – butyl ester) ของกรดเปอร์เบนโซอิกหรือของกรดเปอร์อะซีติก โดยที่ในปฏิกิริยามีเกลือของทองแดง เช่น CuCl หรือ CuBr เป็นตัวเร่ง



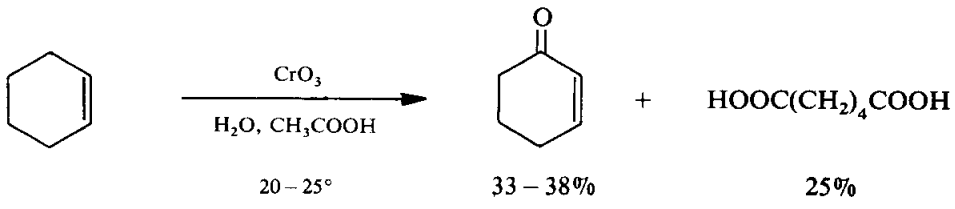
หลังจากทำไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ด้วยกรด จะได้แอลกอฮอล์ออกมา วิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมอัลลิลิกแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเชื่อว่า Cu^{1+} จะไปช่วยทำให้เกิดอัลคอกไซด์ราดิคัล (alkoxide radical) ดังกลไกที่แสดงให้เห็นต่อไปนี้



นอกจากนี้ยังพบว่า หมู่เมธิลีน (methylene) ตรงตำแหน่งอัลลิลิกของโอเลฟินนี้ยังถูกออกซิไดส์ให้ได้ดีโตนได้ด้วยตัวออกซิไดส์ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโครเมียมไตรออกไซด์กับพีริดีน (pyridine) หรือที่เรียกกันว่า Sarett reagent

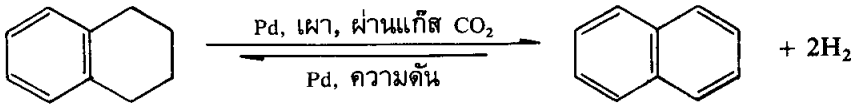


ฉะนั้น บ่อยครั้งที่พบว่าเมื่อทำออกซิเดชันที่พันธะคู่ของโอเลฟินด้วยสารประกอบพวกโครเมียม *(ดูในหัวข้อ 1.4.2)* อยู่นั้น จะเกิดการออกซิไดส์ที่ตำแหน่งอัลลิลิกตามมาด้วย ดังแสดงให้เห็นในสมการ

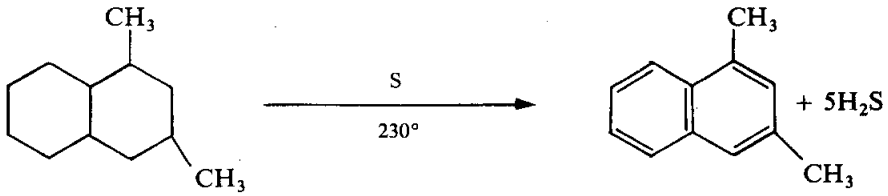


1.6 ปฏิกิริยาขจัดเอาไฮโดรเจนออก

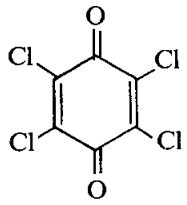
มีปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาการเอาไฮโดรเจนออก (dehydrogenation) จากสารพวกอะลิฟาติกที่เป็นวง (alicyclic compound) ทำให้ได้สารอะโรเมติกขึ้นมา ปฏิกิริยานี้อาจเรียกได้ว่า เป็นปฏิกิริยา aromatisation ตัวออกซิไดส์ที่นิยมใช้และพบมากพอแบ่งออกได้ 2 กลุ่มคือ กลุ่มแรกใช้ตัวเร่งพวกกำมะถัน นิเกิล ซีลีเนียม (selenium) พาลลาเดียม (palladium, Pd) หรือพลาทินัม (Pt) เผาร่วมกับสารที่ต้องการขจัดเอาไฮโดรเจนออกที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C ตัวเร่งที่ใช้จะเป็นพวกเดียวกับที่ใช้ในการใส่ไฮโดรเจนเข้าไปที่พันธะคู่ (hydrogenation) ดังนั้นในปฏิกิริยาขจัดเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของสารพวกนี้ โมเลกุลของไฮโดรเจนที่ถูกขจัดออกมาจะถูกกำจัดออกไปเสียก่อน เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวาด้วยดี โดยการผ่านพวกแก๊สที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาลงไป เพื่อนำเอาโมเลกุลไฮโดรเจนติดออกไปด้วย ทำให้ปฏิกิริยาไม่ผันกลับ



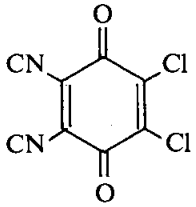
ในกรณีที่ใช้ซีลีเนียมหรือกำมะถันเป็นตัวเร่ง ไฮโดรเจนจะถูกขจัดออกไปในรูปของ H_2Se หรือ H_2S ตามลำดับ



การขจัดเอาไฮโดรเจนออกในกลุ่มที่สองจะใช้สารประกอบพวกควิโนนเป็นตัวรับไฮโดรเจนที่ถูกขจัดออกมา พวกควิโนนที่นิยมใช้คือ ควิโนนที่มีหมู่เกาะชนิดที่ดึงอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเกาะอยู่ เช่น พวกคลอรีน ไนตริล ดังตัวอย่าง

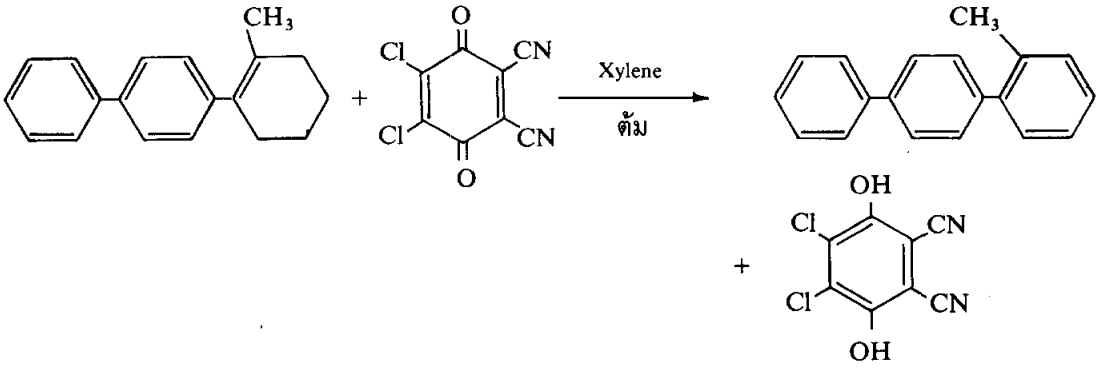


chloranil
(tetrachlorobenzoquinone)

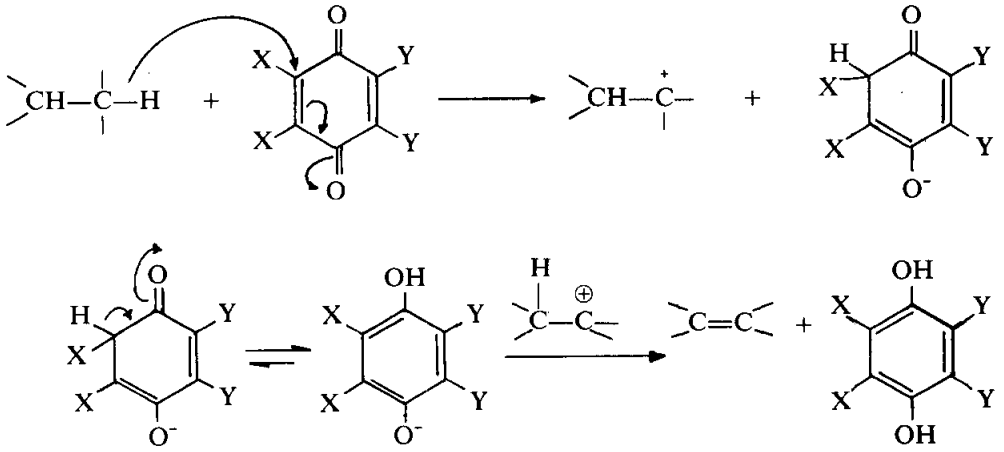


DDQ
(2, 3 – dichloro – 5, 6 – dicyanoquinone)

ตัวอย่างของปฏิกิริยา เช่น



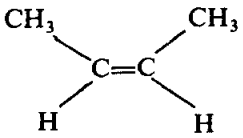
ปฏิกิริยาเชื่อว่าเกิดผ่านการย้ายของไฮไดรด์ (hydride, H^-) จากคาร์บอนที่ตำแหน่งอัลลิลิกหรือเบนซิลิกของสารตั้งต้นไปยังควิโนน ทำให้เกิดคาร์บอเนียมไอออนที่เสถียร ซึ่งหลังจากสูญเสียโปรตอนข้างเคียงไปจะได้พันธะคู่ที่คอนจูเกตกับพันธะคู่เดิมที่อยู่ข้างเคียง



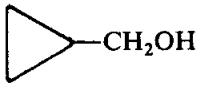
แบบฝึกหัดท้ายบท

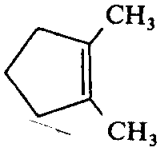
1.1) จงเขียนสารผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้ในปฏิกิริยาต่าง ๆ ข้างล่างนี้

ก) $HC{\equiv}CCH{=}C(CH_3)CH_2OH$ $\xrightarrow{MnO_2}$

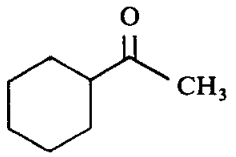
ข)  $\xrightarrow{\text{เปอร์แอซิด}}$

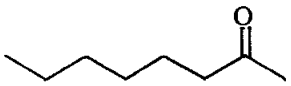
ค) $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25°]{CrO_3/C_5H_5N}$

ง)  $\xrightarrow{MnO_2}$

จ)  $\xrightarrow[Et_2O]{OsO_4}$ $\xrightarrow{KOH}$

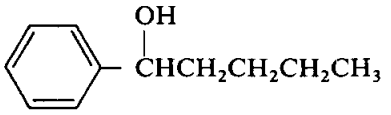
1.2) เมื่อทำ Baeyer – Villiger reaction ของคีโตนที่ไม่สมมาตรข้างล่างนี้ สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ควรเป็นเอสเตอร์ตัวใด

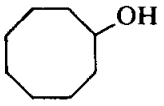
ก)  $\xrightarrow[CHCl_3]{C_6H_5CO_3H}$

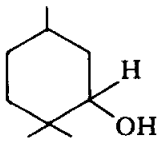
ข)  $\xrightarrow[ether]{H_2O_2,\ BF_3}$

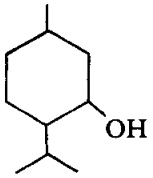
1.3 จงเขียนสมการผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

ก) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{H_2CrO_4}$

ข)  $\xrightarrow[HOAc—H_2O]{CrO_3}$

ค)  $\xrightarrow[\text{อะซีโตน}]{H_2CrO_4}$

ง)  $\xrightarrow[H_2SO_4,\ 65-67°]{Na_2Cr_2O_7,\ H_2O}$

จ)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7,\ H_2O}$

1.4) จงแสดงให้เห็นว่า 2-hexanone อาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้

ก) ออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

ข) ออกซิเดชันของอัลคีน

ค) hydration ของ alkyne

1.5) สารพวกอัลไคน์ (alkyne) ทำปฏิกิริยากับโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนตได้ช้ากว่าสารพวกอัลคีน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มักเป็นสารพวกไดคาร์บอนิล จงเขียนกลไกพร้อมอธิบาย

$$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH \xrightarrow[pH\ 7.5]{KMnO_4} CH_3(CH_2)_7\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_7COOH$$