

สารบัญ

บทที่ 2	รีดักชัน	หน้า
2.1	ปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนโมเลกุลโดยอาศัยตัวเร่ง	33
2.1.1	สเตอริโอเคมีและกลไกการเกิดปฏิกิริยา	36
2.1.2	ไฮโดรจิเนชันที่พันธะคู่และพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอน	37
2.1.3	ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส	39
2.1.4	รีดักชันที่หมู่คาร์บอนิล	42
2.1.5	รีดักชันของสารประกอบไนไตรล	43
2.2	รีดักชันโดยใช้โลหะไฮไดรด์	45
2.2.1	รีดักชันโดยใช้สารประกอบพวากอะลูมิเนียมและโบรอน	45
2.2.1.1	รีดักชันของอัลดีไฮด์และคีโตน	47
2.2.1.2	รีดักชันของกรดคาร์บอกซิลิกและสารอนุพันธ์	56
2.2.1.3	รีดักชันของหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ	58
2.2.1.4	ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน	59
2.2.2	รีดักชันโดยใช้โลหะละลาย	64
2.2.2.1	รีดักชันที่หมู่คาร์บอนิล	65
2.2.2.2	รีดักชันที่พันธะคู่และพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอน	66
2.2.2.3	รีดักชันของสารอะโรแมติก	69
2.3	รีดักชันแบบ Wolff-Kischner	72
	แบบฝึกหัดท้ายบท	74

บทที่ 2 รีดักชัน

ตามที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 1 บ้างแล้วว่า ปฏิกริยารีดักชัน (reduction) เป็นปฏิกิริยาที่ตรงข้ามและเกิดควบคู่ไปกับออกซิเดชัน ในขณะที่ออกซิเดชันหมายถึงการที่สารเสียอิเล็กตรอนออกไป แต่รีดักชันจะหมายถึงการที่สารรับอิเล็กตรอนเข้ามา หรือถ้าสารอินทรีย์สูญเสียไฮโดรเจนไปจากโมเลกุลแสดงว่าเกิดออกซิเดชัน แต่ถ้าสารอินทรีย์นั้นรับไฮโดรเจนเข้าไปก็จะเรียกว่าเกิดรีดักชัน

ปฏิกริยารีดักชันมีอยู่หลายแบบ ในที่นี้จะกล่าวถึงแต่รีดักชันที่นิยมใช้กันมากในอินทรีย์เคมี เช่น ปฏิกริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนด้วยไฮโดรเจนโมเลกุลโดยอาศัยตัวเร่ง รีดักชันโดยใช้โลหะไฮไดรด์ต่าง ๆ เช่น LiAlH_4 , NaBH_4 พวกไดบอเรนและอัลคิลบอเรน (diborane and alkylborane) รีดักชันแบบ Wolff-Kischner และรีดักชันโดยโลหะละลาย

2.1 ปฏิกริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนโมเลกุลโดยอาศัยตัวเร่ง

ตัวรีดิวซ์ที่ใช้ตามปกติเป็นไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งพวกโลหะ เช่น พลาตินัม (Pt) พาเลเดียม (Pd) นิกเกิล (Ni) รูทีเนียม (Ru, ruthenium) หรือโรเดียม (Rh, rhodium) อยู่ด้วย ด้วยเหตุที่โลหะพวกนี้ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายที่เราใช้ เราจึงเรียกตัวเร่งพวกนี้ว่า heterogeneous catalyst โดยทั่วไปปฏิกิริยาทำโดยเขย่าสารอินทรีย์ที่ต้องการรีดิวซ์ร่วมกับตัวเร่งในสารละลายที่เหมาะสมภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง

พวกตัวเร่งโลหะที่ใช้มักเกาะอยู่บนของแข็งอื่น ๆ ที่เรียกว่า solid support ซึ่งอาจเป็นพวกผงถ่าน (C) อะลูมินา (Al_2O_3) แบเรียมซัลเฟต (Ba_2SO_4) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และ สตรอนเตียมคาร์บอเนต (strontium carbonate, SrCO_3) ความสามารถของตัวเร่งหนึ่ง ๆ จะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของ solid support ซึ่งเมื่อเรียงลำดับของ solid support จากตัวที่ช่วยทำให้ตัวเร่งทำหน้าที่ได้ดีที่สุดจากมากไปหาน้อย ดังนี้



นอกจากนี้แล้วยังพบว่า ความว่องไวของตัวเร่งโดยทั่วไปจะเพิ่มขึ้นเมื่อเราเปลี่ยนตัวทำละลายจากตัวทำละลายที่เป็นกลางและไม่มีขั้ว (neutral, nonpolar) ไปเป็นตัวทำละลายที่ค่อนข้างเป็นกรดและมีขั้ว (acidic, polar) ตัวทำละลายที่ใช้มากเป็นพวกเอธานอล เอธิลอะซีเตต น้ำ หรือกรดน้ำส้ม แล้วแต่ความเหมาะสม

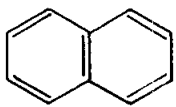
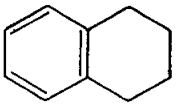
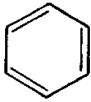

ปฏิกิริยาเพิ่มเข้าด้วยไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่ง (catalytic hydrogenation) อาจทำได้ภายใต้ความดันสูงและทำภายใต้ความดันต่ำ ภายใต้ความดันสูงอาจใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนสูงถึง 300 บรรยากาศ (atmosphere, atm.) ขณะที่ภายใต้ความดันต่ำจะใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 atm. หรือที่ความดันปกติโดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในสารที่ต้องการเพิ่มไฮโดรเจน

ตัวเร่งนิเกิลที่ใช้แท้จริงเป็นโลหะผสมระหว่างนิเกิลกับอะลูมิเนียม บางครั้งเรียกว่า Raney Nickel หรือที่เห็นบ่อย ๆ คือ Ra—Ni

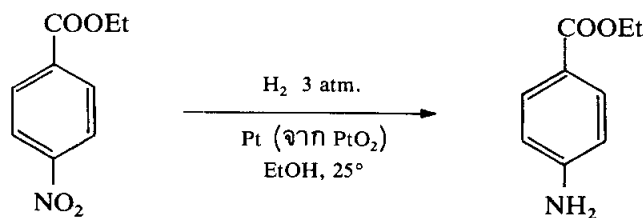
สำหรับตัวเร่งพวก Pt มักจะได้ออกจากรีดิทซ์พลาตินัมไดออกไซด์ (PtO_2) ด้วยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้เครื่องมือที่ทำปฏิกิริยาเลยตัวเร่งชนิดนี้ บางครั้งเรียกว่า Adam's catalyst

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันนั้น ไม่เพียงแต่จะเป็นการเพิ่มไฮโดรเจนเข้าไปที่พันธะคู่หรือพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอนเท่านั้น พบว่าหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ก็ถูกรีดิทซ์ได้เช่นกัน ส่วนความยากง่ายของการรีดิทซ์จะแตกต่างกันออกไปเรียงลำดับได้ตามความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงลำดับความยากง่ายของการรีดิวซ์หมู่ฟังก์ชันชนิดต่าง ๆ ด้วยวิธีไฮโดรจิเนชัน

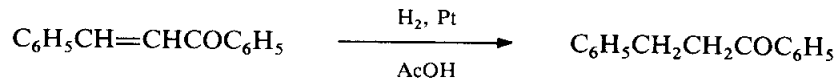
ลำดับที่	หมู่ฟังก์ชัน	สารผลิตภัณฑ์
1	$R-CO-Cl$	$RCHO$ (เกิดง่ายที่สุด)
2	$R-NO_2$	RNH_2
3	$R-C\equiv C-R$	$cis-RCH=CHR$
4	$R-CHO$	RCH_2OH
5	$RCH=CHR$	RCH_2CH_2R
6	$R-CO-R$	$R-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-R$
7	$C_6H_5CH_2-OR$	$C_6H_5CH_3 + ROH$
8	$R-C\equiv N$	RCH_2NH_2
9		
10	$R-CO-O-R'$	$RCH_2OH + R'OH$
11	$R-CO-NH-R$	$R-CH_2NH-R$
12		 (เกิดยากมาก)

จากตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันในลำดับต้น ๆ จะถูกรีดิวซ์ได้ดีกว่าหมู่ฟังก์ชันในลำดับท้าย ๆ ดังนั้นในโมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่าหนึ่งหมู่ นั้น เราอาจเลือกรีดิวซ์เฉพาะหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในลำดับต้นได้ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่หมู่ฟังก์ชันในอันดับท้ายเลย ตัวอย่างเช่น

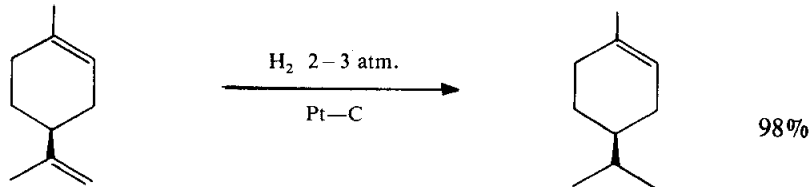


2.1.2 ไฮโดรจิเนชันที่พันธะคู่และพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอน

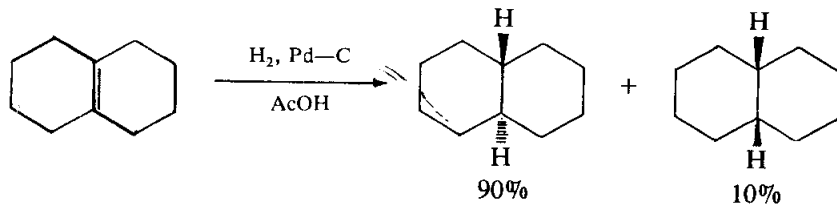
พันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนถูกรีดิวซ์ได้ง่ายด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งอยู่ด้วย ลำดับความสามารถของตัวเร่งจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ $Pd > Rh > Pt > Ni > Ru$



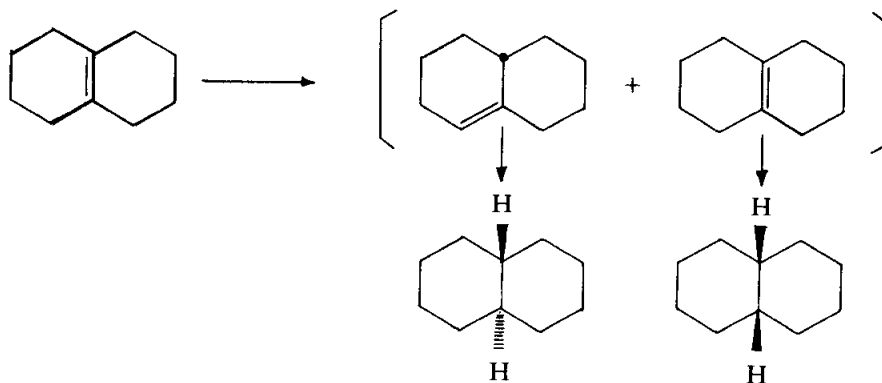
ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยทั่วไป พันธะคู่ที่มีหมู่เกาะน้อยสุดจะถูกรีดิวซ์ก่อน สาเหตุเพราะมีความเกาะเกาะอยู่น้อย นอกเสียจากจะใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้น พันธะคู่ที่เหลือจึงจะถูกรีดิวซ์ต่อไป



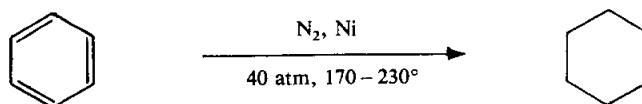
แต่ในบางครั้งอาจพบว่า สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นดูเสมือนว่าไม่ได้เกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนแบบซิสดังกล่าวกว่าข้างต้นเลย ดังตัวอย่าง



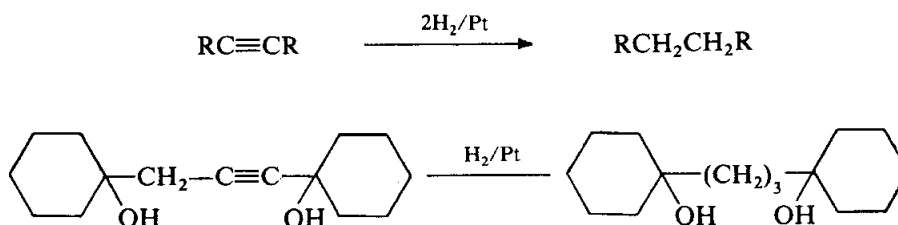
ในกรณีเช่นนี้พบว่า ระหว่างทำไฮโดรจิเนชันได้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นมาด้วย กล่าวคือ ได้เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerisation) ของโอเลฟินตั้งต้นขึ้นก่อน ทำให้โอเลฟินตั้งต้นบางส่วนเปลี่ยนไปเป็นอีกไอโซเมอร์หนึ่ง เมื่อไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาจึงเข้าทำปฏิกิริยากับทั้งโอเลฟินตั้งต้นและโอเลฟินตัวใหม่ ได้สารผลิตภัณฑ์ออกมาถึงสองตัวด้วยกัน



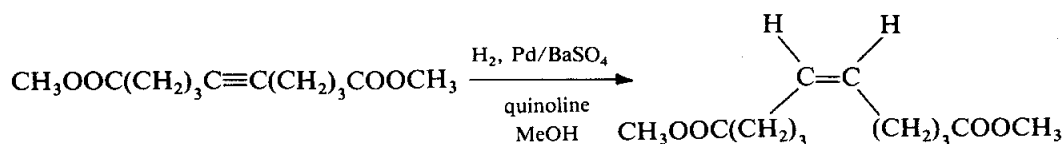
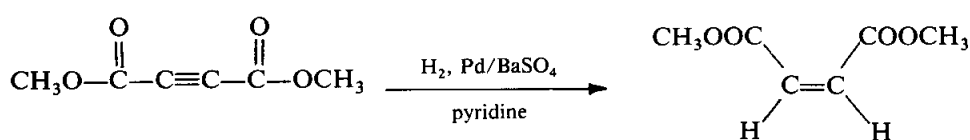
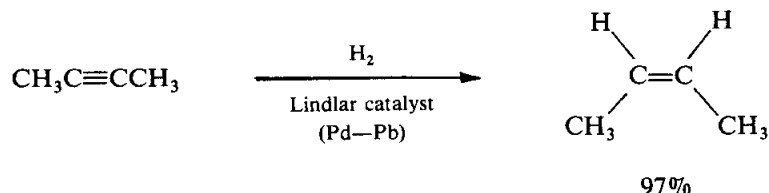
พันธะคู่ในสารอะโรเมติกถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโมเลกุลได้ยากมาก ต้องใช้อุณหภูมิสูงภายใต้ความดันสูง และใช้เวลานานกว่ารีดิวซ์พวกพันธะคู่และพันธะสาม



สำหรับพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอนก็ถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนได้เช่นกัน พันธะสามอาจถูกรีดิวซ์ไปหยุดที่พันธะคู่ หรืออาจถูกรีดิวซ์ต่อไปจนได้พวกอัลเคน ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ โดยทั่วไปมักถูกรีดิวซ์จนได้อัลเคนโดยจะทำปฏิกิริยากับสองโมลของไฮโดรเจน



ปกติแล้วเป็นการยากที่จะหยุดไฮโดรเจนชั้นของพันธะสามไว้แค่พันธะสอง แต่ถ้าเราใช้ตัวเร่งที่เหมาะสม คือ ทำให้ตัวเร่งว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยลง ก็สามารถรีดิวซ์พันธะสามให้หยุดแค่เพียงพันธะคู่ได้ ปฏิกิริยาจะหยุดที่ซีส-อัลคีน ตัวเร่งที่ใช้เป็นพวก 1-2% Pd บน BaSO₄ โดยมีควิโนลีน (quinoline) ฟิรีดีน หรือ Pb(OAc)₂ ปนอยู่ด้วย (ทำหน้าที่เป็นเสมือนยาพิษไปลดความสามารถของตัวเร่ง) ตัวเร่งพวกนี้รู้จักกันในชื่อของ Lindlar catalyst



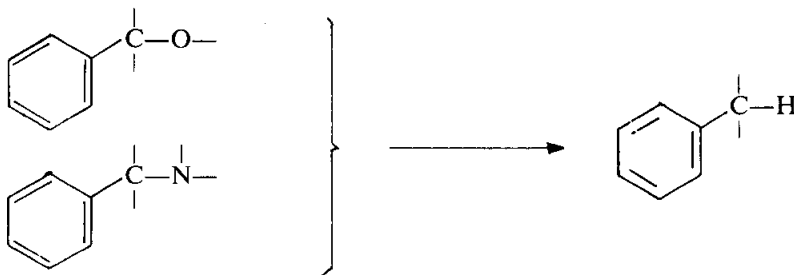
2.1.3 ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้พันธะแตกออกโดยใช้ไฮโดรเจนและตัวเร่ง พันธะพวกนี้มักเป็นพันธะเดี่ยวของ C—O, C—N, C—S หรือ C—X (X = ฮาโลเจน) พันธะพวกนี้ส่วนมากมักอยู่ในตำแหน่งอัลลิลิกหรือเบนซิลิก (benzylic) ดังตัวอย่าง

C—O และ C—N ที่ตำแหน่งอัลลิลิก

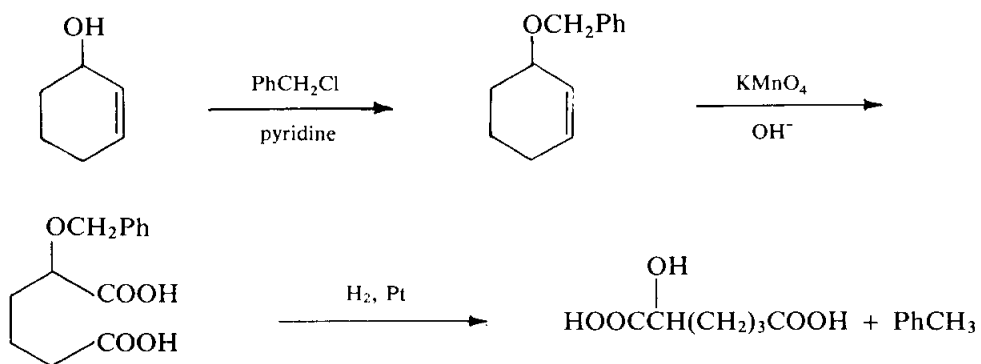


C—O และ C—N ที่ตำแหน่งเบนซิลิก

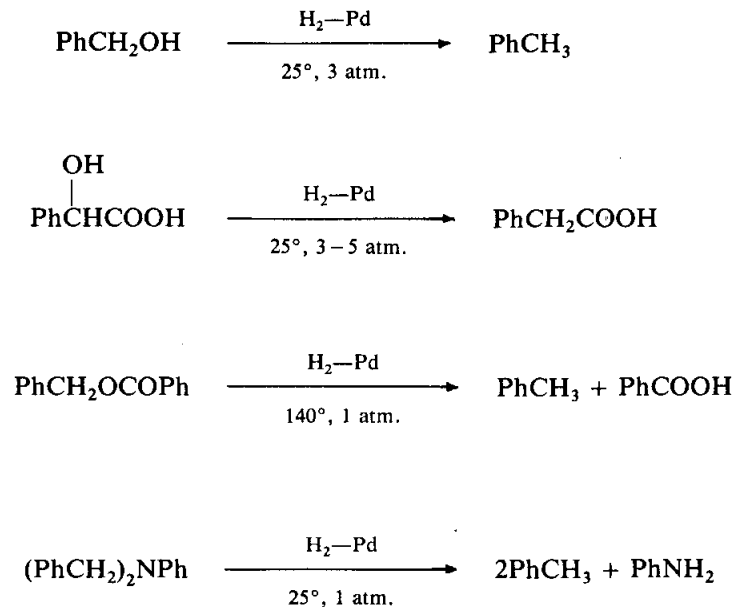


การทำพันธะเดี่ยวที่ตำแหน่งเบนซิลิกให้แตกหักได้ง่ายนี้ ได้นำมาใช้ประโยชน์โดยนำหมู่เบนซิลมาใช้เป็นหมู่คุ้มกัน (protecting group) ในกรณีที่เราไม่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาตรงตำแหน่งนั้น

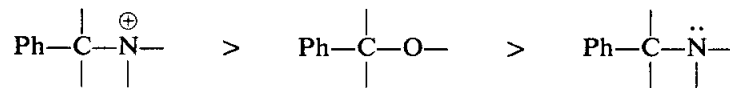
ตัวอย่างหนึ่งที่แสดงให้เห็นประโยชน์ของการที่พันธะ C—O ที่ตำแหน่งเบนซิลิกหลุดออกได้ง่ายด้วยวิธีไฮโดรจิโนไลซิส คือ การทำออกซิเดชันที่พันธะสองของโอเลฟินที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ด้วย เพื่อที่จะไม่ให้เกิดออกซิไดส์ที่หมู่ไฮดรอกซิล เราทำได้โดยเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลให้เป็นหมู่เบนซิลออกซีก่อน แล้วทำไฮโดรจิโนไลซิสหมู่เบนซิลให้หลุดไป เช่น



พันธะ C-O และ C-N ที่ตำแหน่งเบนซิลิกอาจเป็นได้ตั้งแต่พันธะระหว่างคาร์บอนกับ OH (แอลกอฮอล์) คาร์บอนกับ OR (อีเธอร์) คาร์บอนกับ OCOR (เอสเทอร์) และคาร์บอนกับ NR₂ (เอมีน) หลังถูกไฮโดรจิโนไลซิสแล้วจะได้อัลคิลเบนซีน ดังสมการ

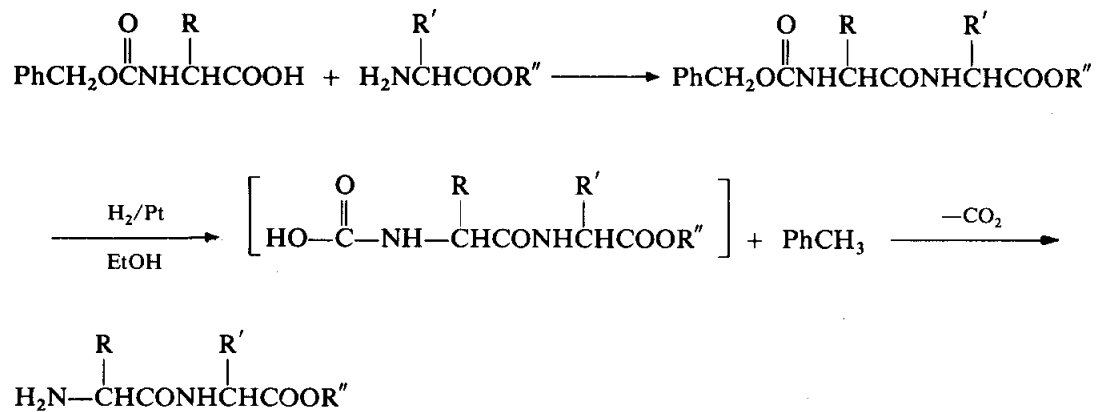


การทำให้พันธะ C—O หรือ C—N ที่ตำแหน่งเบนซิลิกแตกหักออกด้วยวิธีไฮโดรจิโนไลซิส เมื่อเรียงลำดับความยากง่ายของการเกิดปฏิกิริยาจากง่ายไปยากเรียงลำดับดังนี้

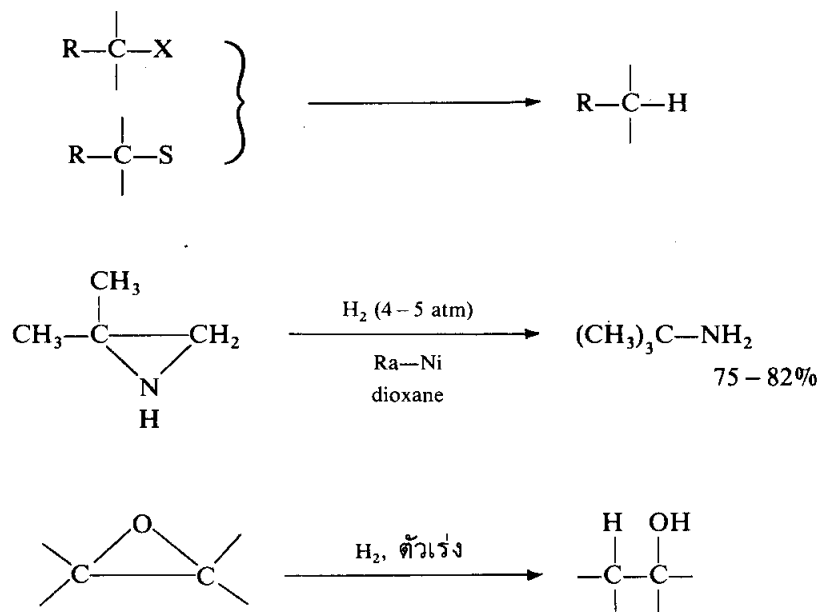


ส่วนตัวเร่งที่ใช้มากในปฏิกิริยานี้คือ พัลลาเดียมบนคาร์บอน ทั้งนี้เพราะเมื่อใช้ตัวเร่งตัวนี้แล้วจะไม่เกิดไฮโดรจิเนชันที่วงเบนซีน

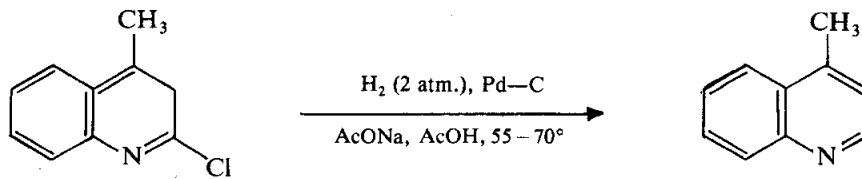
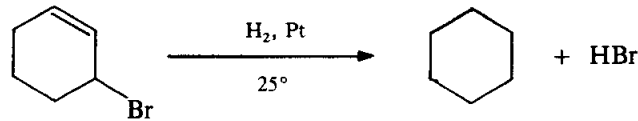
ตัวอย่างสำคัญอันหนึ่งของการใช้หมู่ carbobenzyloxy $\text{PhCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ เป็นหมู่คุ้มกันในการสังเคราะห์สารประกอบพวกเปปไทด์ (peptide) แล้วกำจัดออกตอนหลังด้วยวิธีไฮโดรจิโนไลซิส ขั้นตอนไฮโดรจิโนไลซิสนั้น ขั้นแรกหมู่เบนซิลหลุดออกมาก่อนได้กรดคาร์บาไมก (carbamic acid) ที่ไม่เสถียร เกิดการสูญเสียแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกได้ง่าย ให้สารประกอบเอมีนออกมาในที่สุด



จะเห็นได้ว่า เมื่อพันธะเดี่ยวเหล่านั้นแตกหักไปไฮโดรเจนอะตอมจะเข้าไปแทนที่เสมอ และพันธะที่แตกหักพวกนี้อาจเป็นพันธะหนึ่งในโมเลกุลที่เป็นวงเล็ก ๆ การแตกหักของพันธะเดี่ยวในสารพวกนี้ทำให้เกิดการเปิดของวงเพื่อลดความเครียด (strain) ของวงแหวนเล็ก ๆ นั้นได้

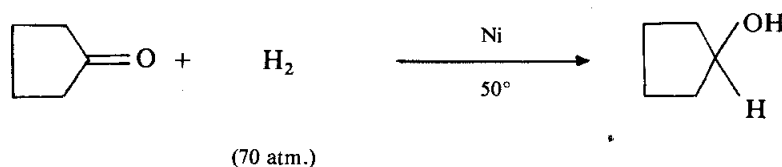
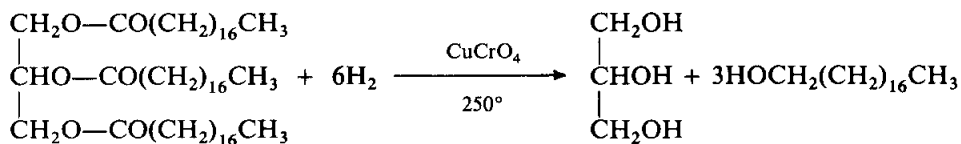


สำหรับการทำไฮโดรจิโนไลซิสของพันธะ C-X (X = ฮาโลเจน) นั้น พบว่าพันธะนั้นจะแตกหักได้ง่ายเมื่ออยู่ในตำแหน่งเบนซิลิกหรืออัลลิลิก และจะยากขึ้นเมื่อฮาโลเจนนั้นเกาะติดกับวงเบนซิน

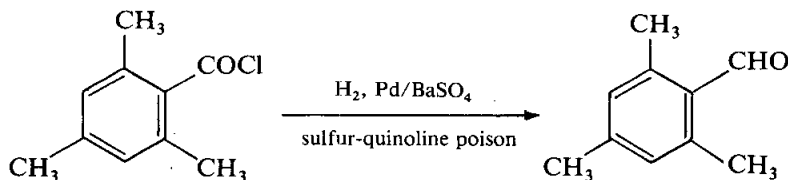
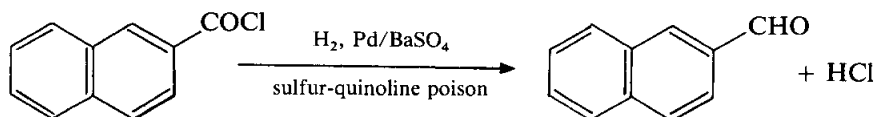
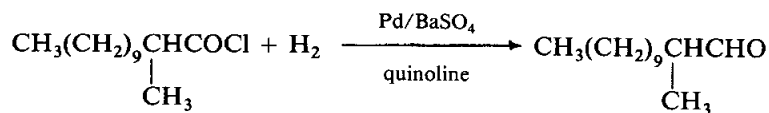


2.1.4 รีดักชันที่หมู่คาร์บอนิล

ในห้องทดลองนิยมรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลด้วยโลหะไฮโดรด์ (อ่านในหัวข้อ 2.2) การรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลด้วยไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่งนั้นใช้กันน้อยลง เนื่องจากต้องใช้สภาวะที่ค่อนข้างจะรุนแรงมาก แต่อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังพอใช้กันอยู่บ้างในระดับอุตสาหกรรม ด้วยเหตุผลที่ว่าแก๊สไฮโดรเจนราคาถูกกว่าโลหะไฮโดรด์นั่นเอง ตัวอย่างเช่น ในการรีดิวซ์พวกไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ที่มีในพวกไขมันและน้ำมันเพื่อให้กลายเป็นแอลกอฮอล์นั้น เขาจะทำการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งพวก copper chromite อยู่ด้วย



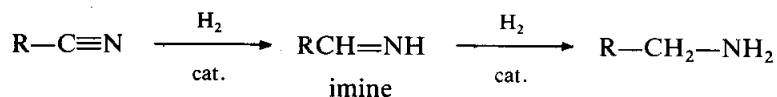
ถึงแม้ว่าการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลทั้งหลายนั้นจะนิยมทำโดยใช้โลหะไฮโดรด์เสียเป็นส่วนใหญ่ก็ตาม ยังมีปฏิกิริยาหนึ่งที่ยังคงใช้กันอยู่บ้าง โดยเฉพาะถ้ามีสารตั้งต้นที่หาได้ง่ายในห้องทดลอง ปฏิกิริยานั้นคือ Rosenmund reduction ซึ่งเป็นการรีดิวซ์สารประกอบพวกแอซิดคลอไรด์ให้ไปหยุดที่อัลดีไฮด์ โดยใช้ไฮโดรเจนและตัวเร่งพวกพาลลาเดียมบนแบเรียมซัลเฟต นอกจากนี้จะใส่สารพวก poison ลงไปด้วย เพื่อจะทำให้การรีดิวซ์เป็นไปอย่างช้า ๆ และหยุดอยู่แค่เพียงอัลดีไฮด์ ไม่ข้ามขั้นไปถึงแอลกอฮอล์



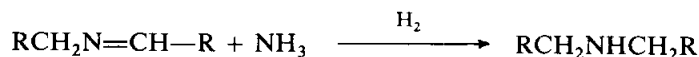
ตัว poison ส่วนมากมักเตรียมมาจากสารประกอบพวกซัลเฟอร์หรือเอมีน ปฏิกริยาหยุดอยู่แค่เพียงอัลดีไฮด์ก็เพราะตัว poison นี้ไปเกาะที่ผิวหน้าของตัวเร่ง ทำให้ความสามารถของตัวเร่งลดน้อยลง

2.1.5 รีดักชันของสารประกอบไนไตรล

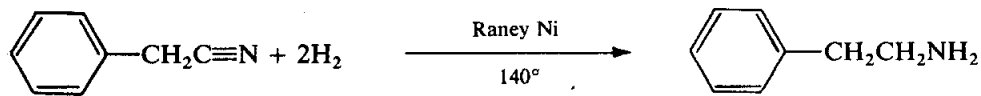
สารประกอบไนไตรล (nitrile) ถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งอยู่ด้วย ได้เอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ปฏิกริยาเกิดผ่านสารมัธยันตร์อิมีน (imine)



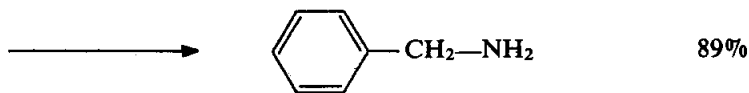
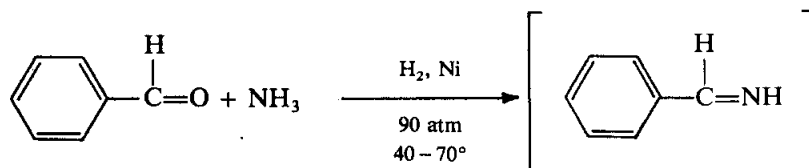
พบว่าปฏิกริยานี้ไม่ได้สารผลิตภัณฑ์เอมีนปฐมภูมิแต่เพียงตัวเดียว แต่กลับมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งเกิดจากปฏิกริยาของเอมีนปฐมภูมิกับสารมัธยันตร์อิมีน ดังสมการ



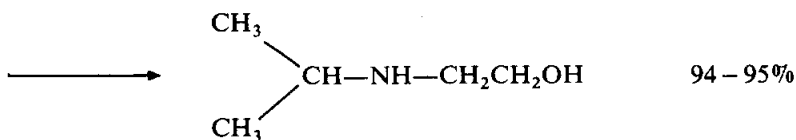
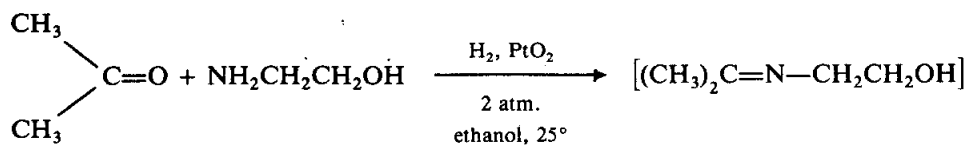
สารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้เป็นเอมีนทุติยภูมิ (secondary amine) ซึ่งจะไปทำหน้าที่เป็น ตัว poison ของตัวเร่งด้วย ทำให้ปฏิกิริยาช่วงหลัง ๆ เกิดช้าลง นับได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่ยุ่งยาก ปฏิกิริยาหนึ่ง แต่เราอาจทำปฏิกิริยาให้ดีขึ้นได้โดยทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่เป็นกรดหรือ ในกรดน้ำส้มที่ปราศจากน้ำ (acetic anhydride) ทั้งนี้เพื่อว่าเอมีนที่เกิดขึ้นจะได้เข้าทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือของเอมีนนั้น ๆ ตัวอย่างการรีดิวซ์สารประกอบไนไตรลไปเป็นเอมีน



มีการเตรียมเอมีนอีกวิธีหนึ่งซึ่งอาศัยปฏิกิริยาคลายคลิงกันนี้ วิธีทำคือ เริ่มจากสารตั้งต้นพวกอัลดีไฮด์หรือคีโตนนำไปผสมกับแอมโมเนียหรือพวกเอมีนปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยมีตัวเร่งพวก Ra-Ni หรือแพลาตินัมอยู่ด้วย ด้วยวิธีนี้ สารมัธยันตร์เอมีนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทั้งสองจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นเอมีนตามต้องการ ปฏิกิริยาเช่นนี้เรียกว่า ปฏิกิริยา reductive alkylation



หรือ



2.2 รีดักชันโดยใช้โลหะไฮไดรด์

ปัจจุบันนิยมทำรีดักชันของหมู่คาร์บอนิลและหมู่ฟังก์ชันนัลอื่น ๆ ด้วยรีเอเจนต์ (reagent) ที่สามารถให้ไฮไดรด์ไอออนออกจากสารประกอบของอะตอมที่อยู่ในคอลัมน์ (column) III ของตารางพีริออดิก (periodic table) อะตอมพวกนี้ได้แก่ B และ Al มีรีเอเจนต์มากมายที่สังเคราะห์มาจากสารประกอบของโบรอน (boron) และอะลูมิเนียม (aluminium) ทั้งนี้เพื่อวัตถุประสงค์ในการใช้ที่ต่าง ๆ กัน จึงนับได้ว่าเป็นรีเอเจนต์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย รีเอเจนต์ที่เราใช้เป็นตัวรีดิวซ์และเรียกว่าเป็นตัวรีดิวซ์พวกโลหะไฮไดรด์ (metal hydride)

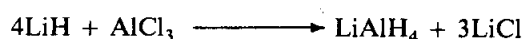
2.2.1 รีดักชันโดยใช้สารประกอบพวกอะลูมิเนียมและโบรอน

ตัวรีดิวซ์ของสารประกอบอะลูมิเนียมและโบรอนที่นิยมใช้กันมากคือ LiAlH_4 ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (lithium aluminium hydride) NaBH_4 โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride)

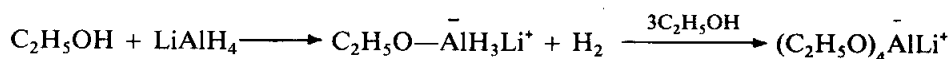
ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก รีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของทั้งคีโตน อัลดีไฮด์ เอสเตอร์ เอมีด (amide) แอซิดคลอไรด์ และกรดคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้ยังรีดิวซ์หมู่ไนไตรล อิมิน และไนโตรได้ด้วย

ส่วนโซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่า สามารถรีดิวซ์พวกแอซิดคลอไรด์ อิมิน และหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนเท่านั้น

ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์เตรียมได้จากปฏิกิริยาของลิเทียมไฮไดรด์กับอะลูมิเนียมไตรคลอไรด์ในอีเธอร์

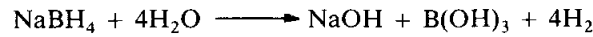


อีเธอร์ที่ใช้จะต้องปราศจากน้ำ ส่วนมากมักเป็นพวกเตตราไฮโดรฟูแรน (THF, tetrahydrofuran) หรือไดไกลิม (diglyme)* ระหว่างทำปฏิกิริยาควรหลีกเลี่ยงไม่ให้มีหมู่ฟังก์ชันนัลพวกไฮดรอกซี อะมิโน และไทออล (thiol) อยู่ด้วย ทั้งนี้เพราะหมู่ฟังก์ชันนัลพวกนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ให้ได้แก๊สไฮโดรเจน



* bis- β -methoxyethyl ether ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)

สำหรับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ไม่ว่องไวต่อหมู่ฟังก์ชันัลพวกนี้เท่าไรนัก บางครั้งจึงสามารถทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายพวกน้ำหรือแอลกอฮอล์ได้บ้าง โซเดียมโบโรไฮไดรด์จะละลายน้ำบางส่วนจนน้ำเป็นต่าง ถึงจุดหนึ่งตัวเองก็เสถียรพอที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้



กลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นเชื่อว่าคล้ายคลึงกัน คือ รีเอเจนต์ทั้งสองตัวจะเป็นตัวให้ไฮไดรด์ไอออนออกมาแก่หมู่ฟังก์ชันัลที่จะถูกรีดิวซ์



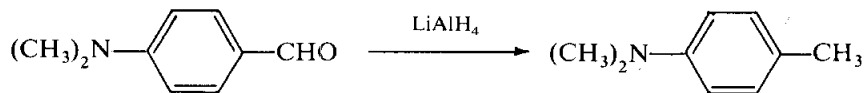
มีหมู่ฟังก์ชันัลหลายหมู่ที่ถูกรีดิวซ์ได้ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ เพื่อที่จะได้มองเห็นชัดว่าปฏิกิริยาจะได้สารผลิตภัณฑ์ตัวใด จึงขอสรุปไว้ให้ดูดังในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สารผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการรีดิวซ์หมู่ฟังก์ชันัลชนิดต่าง ๆ ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์

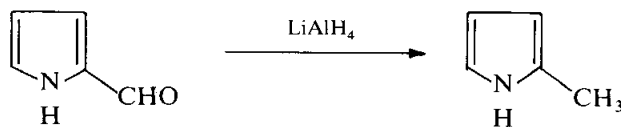
หมู่ฟังก์ชันัล	สารผลิตภัณฑ์
อัลดีไฮด์	แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ
คีโตน	แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ
เอสเทอร์และแล็กโตน	แอลกอฮอล์ปฐมภูมิจากด้านที่มาจากกรด และแอลกอฮอล์จากด้านที่มาจากแอลกอฮอล์
อีพอกไซด์	แอลกอฮอล์
กรดคาร์บอกซิลิก	แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ
ไนไตรล	เอมีนปฐมภูมิ
เอมีดและแล็กแทม (lactam)	เอมีน
อัลคิลฮาไลด์	อัลเคน

2.2.1.1 รีดักชันของอัลดีไฮด์และคีโตน

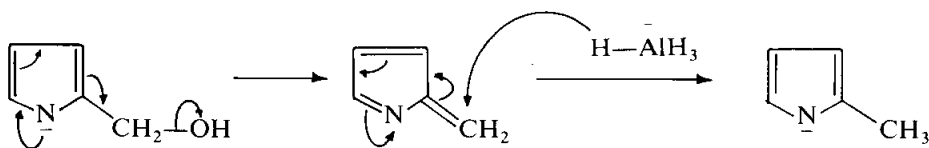
ได้กล่าวมาแล้วว่า การรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนนิยมทำโดยใช้โลหะไฮไดรด์พวกลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยทั่วไปถ้ารีดิวซ์อัลดีไฮด์จะได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และถ้ารีดิวซ์คีโตนก็ได้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ส่วนการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนไปจนถึงหมู่ CH_2 นั้นมักเกิดขึ้นในกรณีที่สารตั้งต้นเรามีโครงสร้างที่สามารถทำให้เกิดการขจัดออกซิเจนอะตอมออกไปจากสารมัธยันตร์แอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นในขั้นต้นได้ ตัวอย่างเช่น พวกอะโรเมติกคีโตนที่มีหมู่เกาะพวกที่ให้อิเล็กตรอนกับวงเบนซีน



หรืออย่างในการรีดิวซ์อัลดีไฮด์ที่เกาะอยู่บนวงไพโรล (pyrrole) ซึ่งเป็นวงอะโรเมติกที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง การรีดิวซ์ก็เกิดต่อไปไม่หยุดที่แอลกอฮอล์

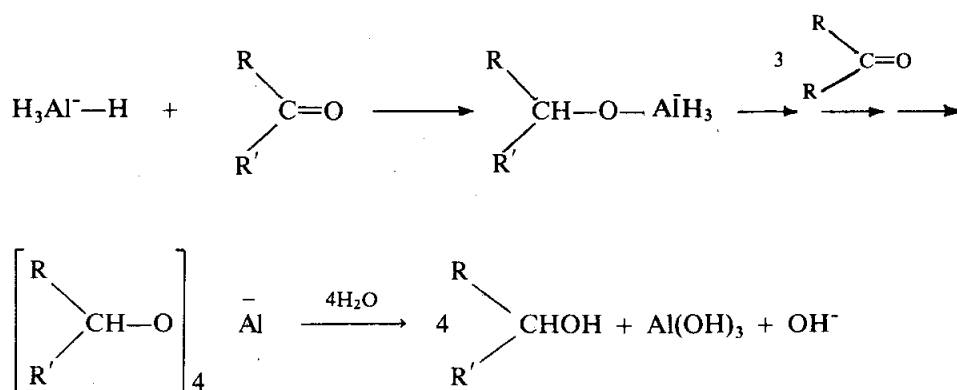


อธิบายได้ว่า แอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาขจัดออกแล้วสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นก็ถูกรีดิวซ์ต่อจนได้อัลเคนออกมา



สำหรับการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์หรือคีโตนไปเป็นแอลกอฮอล์ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์นั้น มีกลไกคล้ายคลึงกัน ปฏิกิริยาเริ่มแรกเกิดขึ้นด้วยโลหะไฮไดรด์ให้ไฮไดรด์แก่คาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนิล แต่เนื่องจากโลหะไฮไดรด์

มีไฮโดรด์ไอออนอยู่ถึงสี่อะตอมด้วยกัน จึงสามารถทำปฏิกิริยากับอัลดีไฮด์หรือคีโตนได้ถึงสี่โมล ดังแสดงให้เห็นจากสมการ



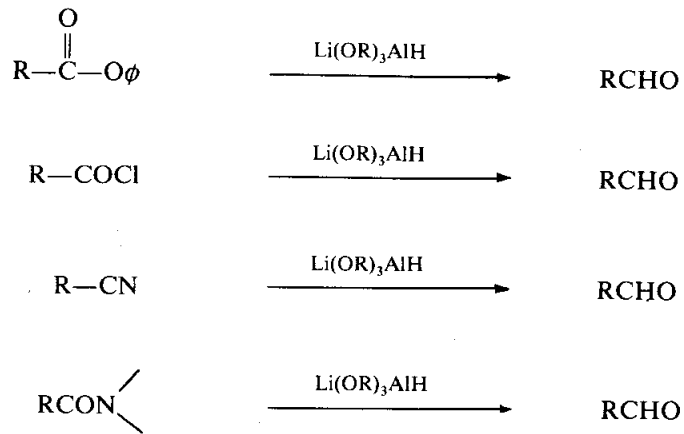
หลังจากหมู่คาร์บอนิลทั้งสี่หมู่เข้าทำปฏิกิริยาจนครบแล้ว จึงทำการไฮโดรไลซิสให้ได้แอลกอฮอล์ออกมาเป็นอันสิ้นสุดปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้พบว่า ปฏิกิริยาขั้นตอนแรกจะเกิดได้เร็วกว่าขั้นตอนต่อ ๆ มา ทั้งนี้อธิบายได้ว่า เมื่อไฮโดรด์ไอออนของลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคอกซี (alkoxy) มากขึ้นเรื่อย ๆ นั้น สารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นเกิดความเกาะเกาะมากขึ้น เป็นผลให้ความว่องไวลดน้อยลงนั่นเอง

ผลจากการที่พบว่าปฏิกิริยาขั้นตอนหลัง ๆ ช้ากว่าขั้นตอนแรก ๆ นั้น ทำให้สามารถนำมาเตรียมตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน เช่น ลิเทียมอัลคอกซีอะลูมิเนียมไฮไดรด์ชนิดต่าง ๆ ที่เหมาะสมในการเลือกรีดิวิชั่น (selective reduction) ได้มากกว่า ทั้งนี้เพราะเราสามารถเตรียมสารพวกนี้ให้มีไฮโดรด์เหลืออยู่ในโมเลกุลได้ตามที่ต้องการ ตัวอย่างสารที่นิยมใช้กันบ่อย เช่น

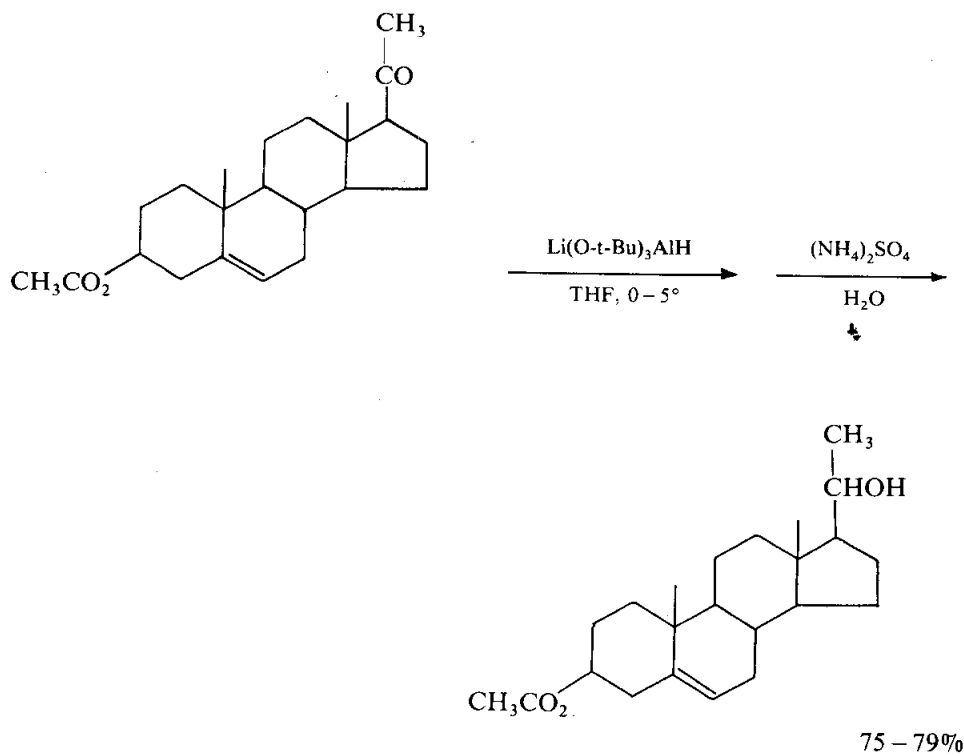
$\text{Li}(\text{OMe})_3\text{AlH}$	lithium trimethoxyaluminium hydride
$\text{Li}(\text{OEt})_3\text{AlH}$	lithium triethoxyaluminium hydride
$\text{Li}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{AlH}$	lithium tri- <i>t</i> -butoxyaluminium hydride

สารพวกนี้เตรียมได้จากปฏิกิริยาของลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์กับแอลกอฮอล์ตามจำนวนโมลที่เหมาะสม เช่น ใช้แอลกอฮอล์สามโมลเมื่อต้องการแทนที่ไฮโดรด์ไอออนในลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์สามอะตอม

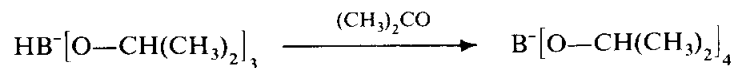
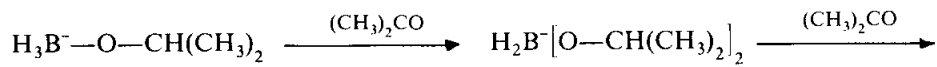
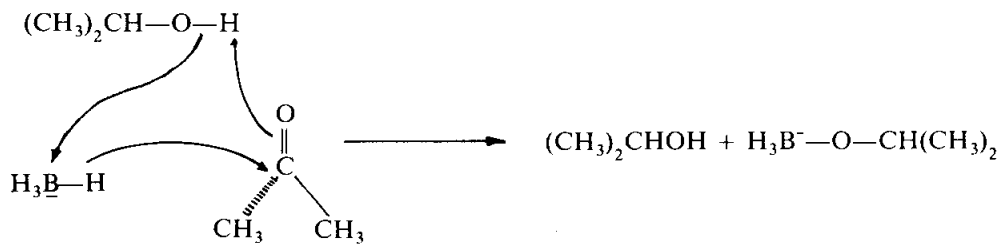
ประโยชน์ของสารพวกนี้มีมากมายและที่เห็นชัดเจนคือ มีประโยชน์ในการเตรียมอัลดีไฮด์จากสารตั้งต้นหลายชนิด โดยที่การรีดิวิชั่นไม่ข้ามขั้นไปจนถึงแอลกอฮอล์



ตัวอย่างที่เห็นชัดอีกตัวอย่างหนึ่งก็คือ ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันนัลอยู่สองหมู่ภายในโมเลกุลเดียวกัน สารพวกนี้จะเลือกรีดิวซ์เฉพาะหมู่ฟังก์ชันนัลที่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าเท่านั้น

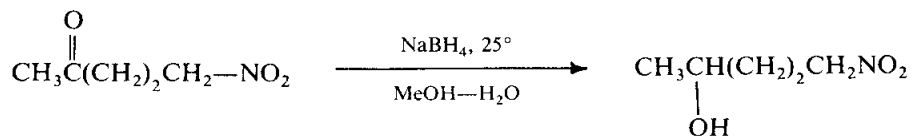
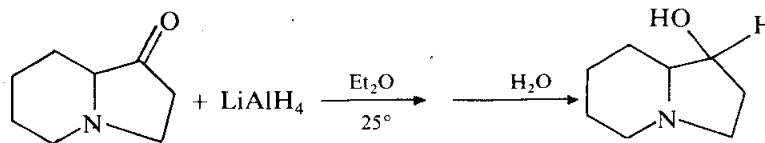
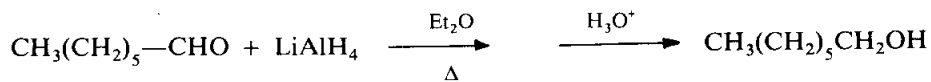


สำหรับการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ นิยมทำในสารละลายที่มีโปรตอน หรือมีพวกลิเทียม หรือแมกนีเซียมแคตไอออนอยู่ด้วย เพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น



เช่นเดียวกับการรีดิวซ์ด้วยลิเทียมไฮไดรด์ โซเดียมโบโรไฮไดรด์หนึ่งโมล จะรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลได้ถึงสี่โมล

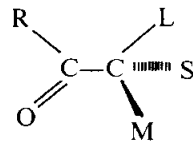
ตัวอย่างปฏิกิริยารีดักชันด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์และโซเดียมโบโรไฮไดรด์



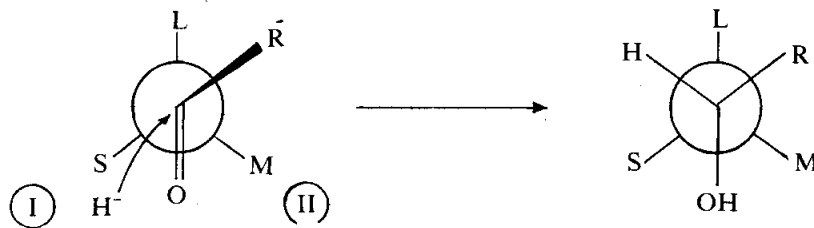
87%

การรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของคีโตนที่ไม่สมมาตรด้วยวิธีนี้ จะได้แอลกอฮอล์ถึงสองไอโซเมอร์ แต่จะมีเพียงไอโซเมอร์เดียวที่เป็นผลิตภัณฑ์และเชื่อว่าสารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้นั้นเกิดขึ้นผ่านสภาวะทรานสิชันที่มีพลังงานต่ำสุด

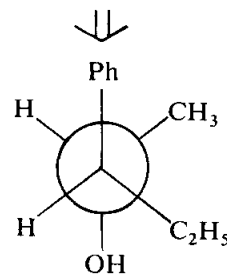
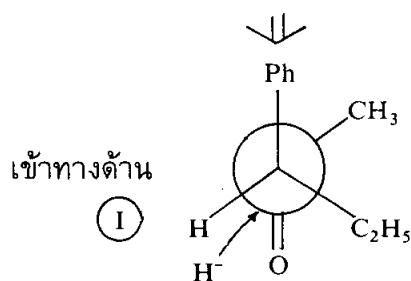
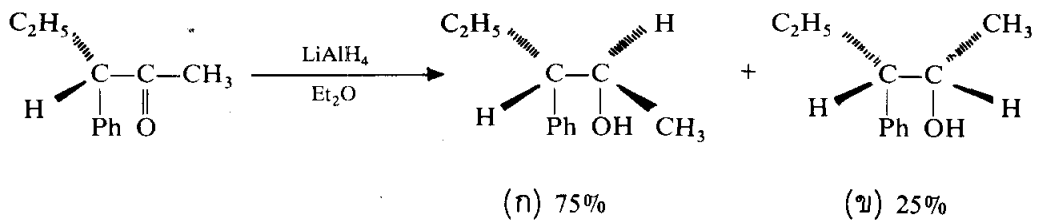
ตามกฎของแครม (Cram's rule) กล่าวว่า “เมื่อเกิดการเพิ่มเข้าไปที่คาร์บอนที่มีคาร์บอนที่มี asymmetric ที่ตำแหน่งข้างเคียง สภาวะทรานสิชันที่เสถียรที่สุดจะเป็นสภาวะทรานสิชันที่หมู่คาร์บอนิลนั้นอยู่ระหว่างหมู่เล็กและหมู่กลางที่อยู่ข้างเคียง และนิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปยังหมู่คาร์บอนิลทางด้านที่มีความเกะกะน้อยที่สุด”



L = หมู่ใหญ่สุด
M = หมู่กลาง
S = หมู่เล็กสุด



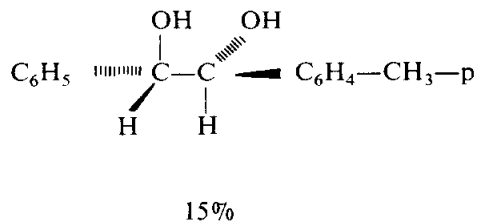
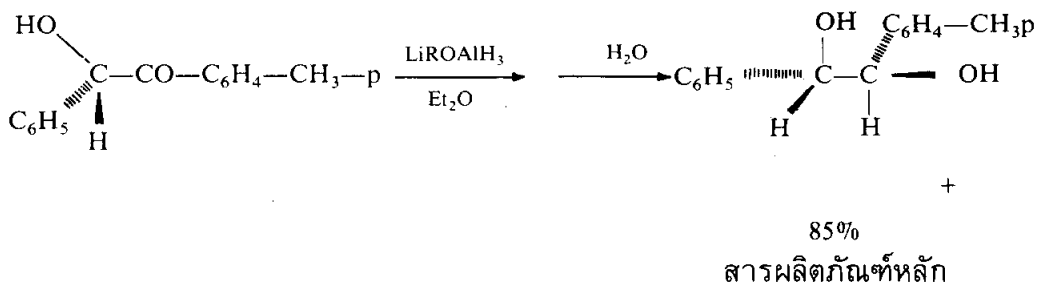
จะเห็นว่า ด้าน II เกะกะกว่าด้าน I ไฮไดรด์จะเข้าทางด้าน I ดังตัวอย่าง



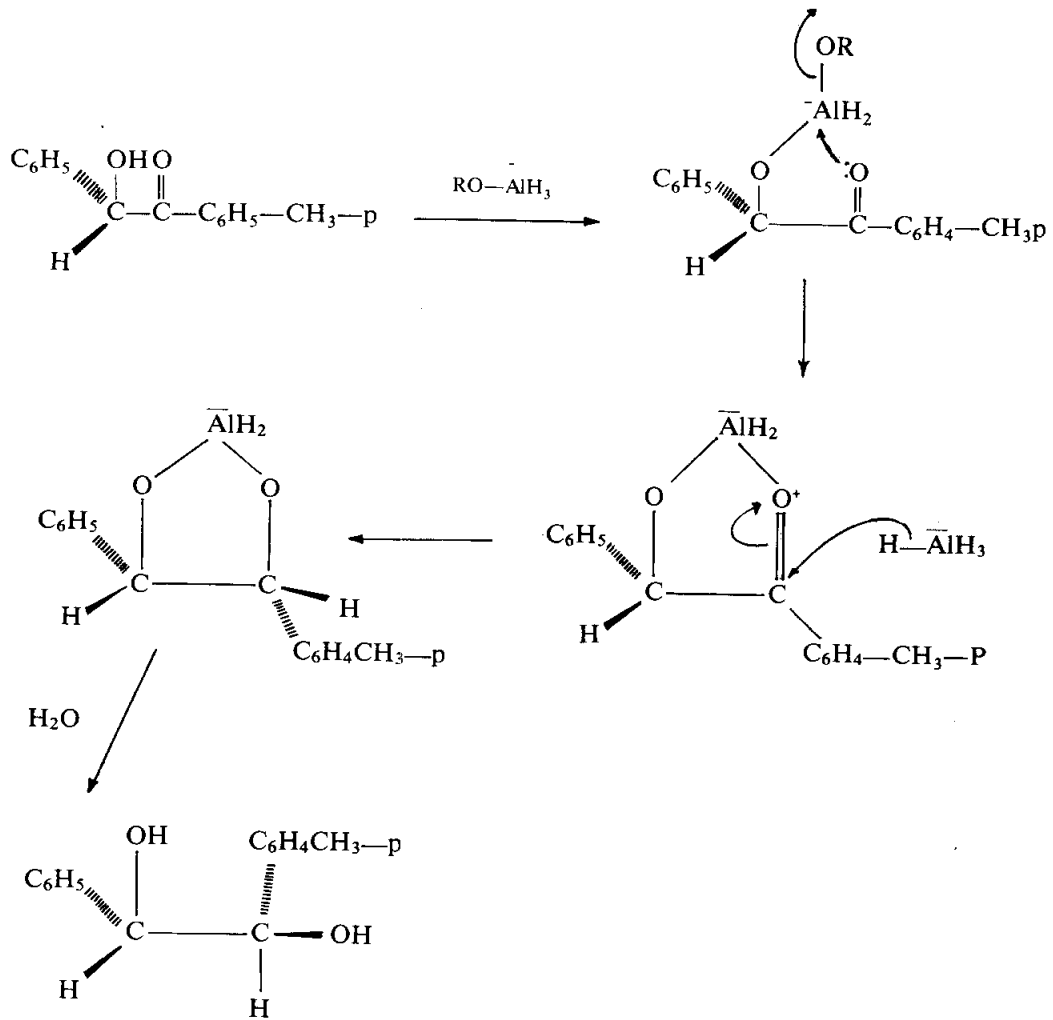
เข้าทางด้าน (II)

เมื่อพิจารณาตามกฎของแครม จะได้ไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ (diastereoisomer) (ก) ซึ่งเกิดจากการที่ไฮโดรด์เข้าทางด้าน I เป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก

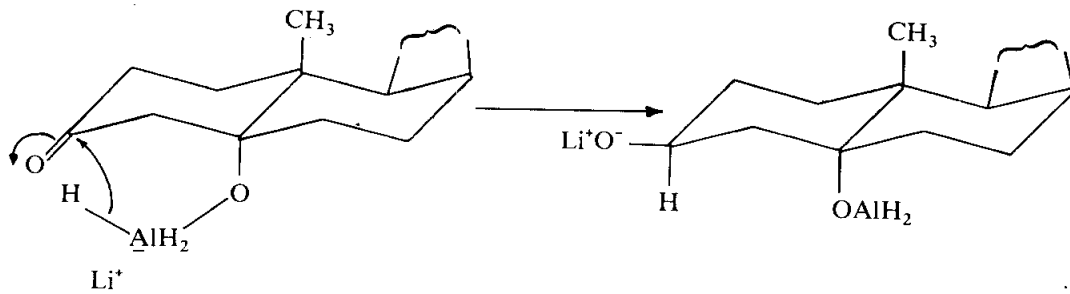
กรณีสารคีโตนมีหมู่ฟังก์ชันัลที่มีขั้ว (polar) เช่นหมู่ $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ฯลฯ อยู่ภายในโมเลกุลเดียวกัน หมู่ฟังก์ชันัลที่มีขั้วพวกนี้สามารถให้อิเล็กตรอนให้แก่โลหะในโลหะไฮไดรด์ได้ ทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ฟังก์ชันัลที่มีขั้วกับโลหะขึ้นมาก่อนที่ไฮไดรด์ไอออนจะเข้าไปทำปฏิกิริยา ดังนั้นการพิจารณาถึงวิถีทางเข้าทำปฏิกิริยาของไฮไดรด์ไอออนต้องระมัดระวังเป็นพิเศษ ตัวอย่างเช่น ในการรีดิวซ์ α -hydroxy หรือ α -aminoketone ด้วยลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ มักจะให้สารผลิตภัณฑ์หลักเพียงตัวเดียวเสมอ



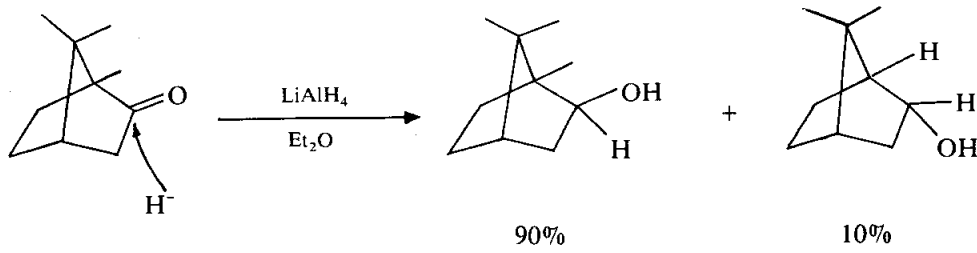
กลไกการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้ว่า เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะของโลหะไฮไดรด์กับหมู่ฟังก์ชันัลที่มีขั้วขึ้นมาก่อน ต่อจากนั้นไฮไดรด์ไอออนจึงเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีการบ่งน้อยที่สุด ดังอธิบายได้จากสมการข้างล่างนี้



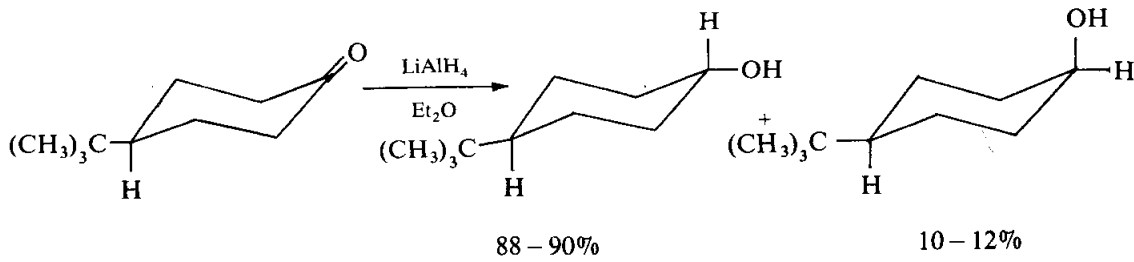
พบว่าในบางครั้งหมู่ฟังก์ชันัลที่มีขั้วไม่จำเป็นต้องอยู่ในตำแหน่งอัลฟา กับหมู่คาร์บอนิลเท่านั้น แต่อาจอยู่ในตำแหน่งใดก็ได้ที่เหมาะสมพอดีที่สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนั้นสามารถให้ไฮไดรด์ไอออนไปรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลนั้นได้



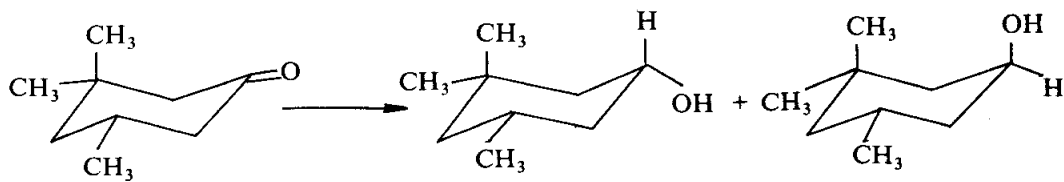
สำหรับการรีดิวซ์พวงคีโตนที่เป็นวง (cycloalkanone) นั้น ในกรณีที่ด้านหนึ่งของหมู่คาร์บอนีลมีความเกะกะ (steric effect) มากกว่าอีกด้านหนึ่ง โลหะไฮไดรด์จะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีการบังน้อย จากสมการโลหะไฮไดรด์เข้าทางด้านล่างซึ่งมีการบังน้อยกว่า



แต่ทั้งสองด้านของระนาบของคีโตนที่เป็นวงนั้นมีความเกะกะเท่ากัน สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นตัวที่มีโครงสร้างเสถียรที่สุด คือ มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ตำแหน่ง equatorial

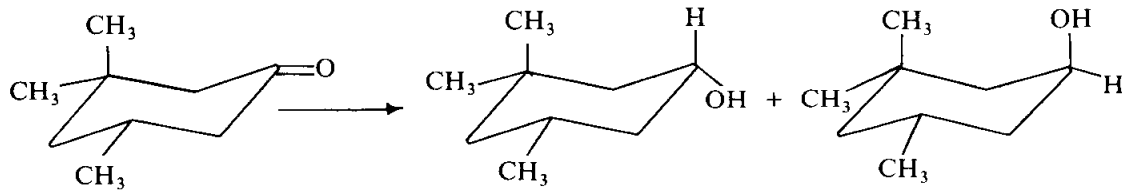


ขนาดของตัวรีดิวซ์จะมีผลต่อปริมาณของสารผลิตภัณฑ์หลักด้วย เมื่อทดลองเปลี่ยนตัวรีดิวซ์ให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ จะเห็นได้ว่า ไฮไดรด์ไอออนจะเลือกเข้าทางด้านที่มีการบังน้อยที่สุดมากกว่า



LiAlH ₄ , Et ₂ O	37 – 48%	52 – 63%
LiAlH(OMe) ₃ , THF	2 – 8%	92 – 98%
LiAlH[O–C(CH ₃) ₃] ₃ , THF	4 – 12%	88 – 96%

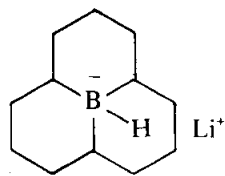
หรือเมื่อใช้ตัวรีดิวซ์เป็นสารประกอบพวกโบโรไฮไดรด์ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน



NaBH₄

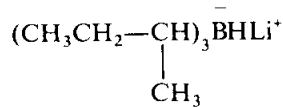
42

58%



1

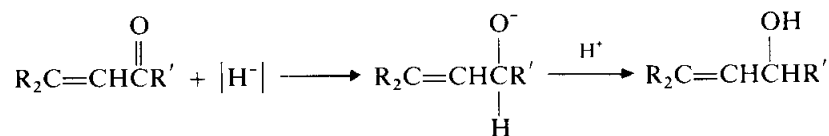
99%



-

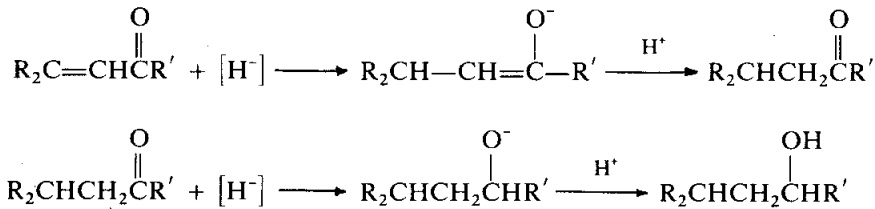
99.8%

สำหรับสารพวกที่ไม่อิมตัวตำแหน่งอัลฟา-เบตากับหมู่คาร์บอนิล (α, β -unsaturated carbonyl compound) นั้น เมื่อถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะไฮไดรด์ ตำแหน่งที่ไฮไดรด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยามีได้สองตำแหน่ง ตำแหน่งแรกคือ ที่หมู่คาร์บอนิลเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเข้าแบบ 1, 2 (1, 2-addition)



ถ้าเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเข้าแบบ 1, 2 ก็จะได้อัลลิลิกแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาจะหยุดเพียงแค่นี้ เพราะพันธะคู่ที่เหลือจะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยานี้

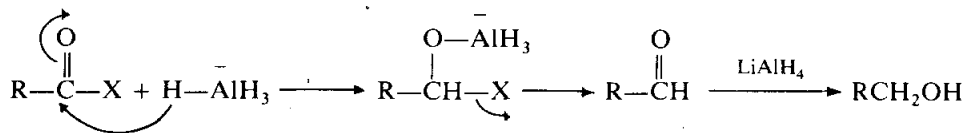
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของสารพวกที่ไม่อิมตัวตำแหน่งอัลฟา-เบตากับหมู่คาร์บอนิล จะเห็นว่ายังมีอีกตำแหน่งที่ไฮโดรด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยาได้อีก ตำแหน่งที่ว่านั้นคือ ตำแหน่งเบตา ปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นจะเป็นการเพิ่มเข้าแบบ 1, 4 (1, 4-addition) เกิดผ่านอินอเลตแอนไอออน (enolate anion) ซึ่งถ้าสารละลายมีโปรตอนอยู่ อินอเลตแอนไอออนจะจับโปรตอนไว้ ทำให้ได้สารพวกคาร์บอนิลออกมาก่อน แล้วถูกรีดิวซ์ต่อไปอีกให้ได้แอลกอฮอล์



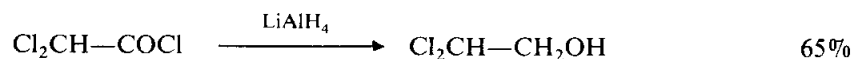
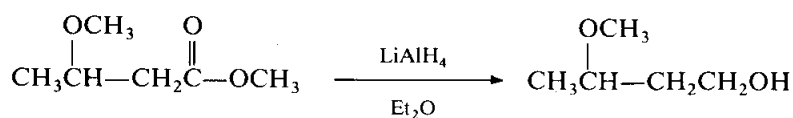
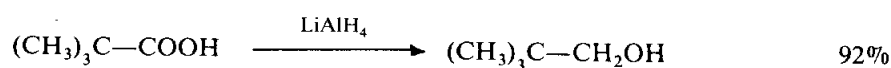
ฉะนั้น จึงไม่แปลกเลยที่จะพบทั้งแอลกอฮอล์อิมตัวและอัลลิลิกแอลกอฮอล์ออกมาในการรีดิวซ์สารตั้งต้นประเภทนี้

2.2.1.2 รีดักชันของกรดคาร์บอกซิลิกและสารอนุพันธ์

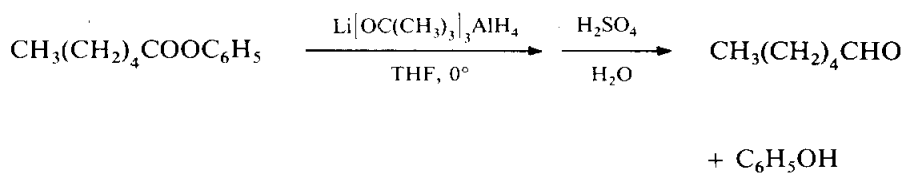
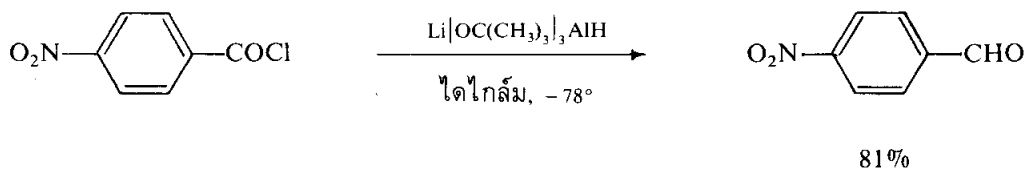
ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์สามารถรีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิกและสารอนุพันธ์ เช่น เอสเตอร์ เอมีด และแอซิดคลอไรด์ได้ สำหรับกรดคาร์บอกซิลิก เอสเตอร์ และแอซิดคลอไรด์ถูกรีดิวซ์ขั้นแรกผ่านอัลดีไฮด์ แต่ในสภาวะเช่นนี้อัลดีไฮด์จะถูกรีดิวซ์ต่อได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



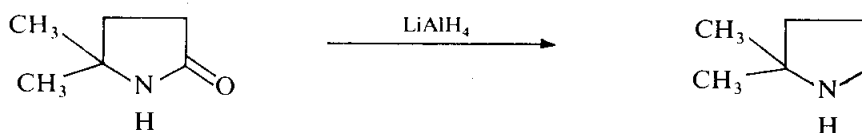
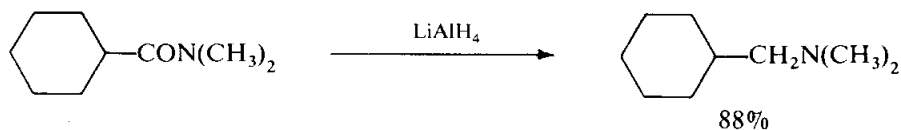
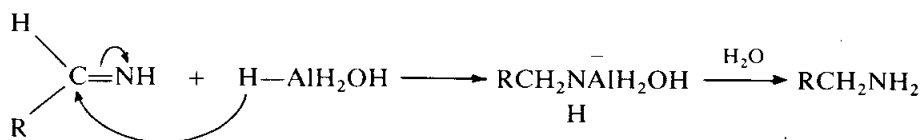
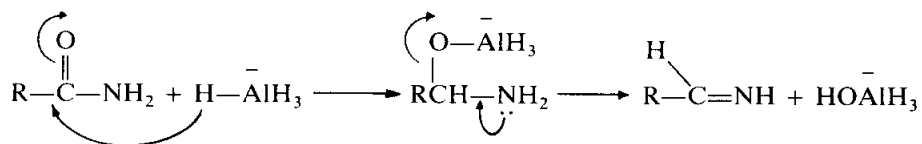
(X = OH, OR', ฮาโลเจน)



ปฏิกิริยาพวกนี้อาจหยุดได้ที่อัลดีไฮด์ ถ้าเราใช้ตัวรีดิวซ์ที่ให้ไฮไดรด์ไอออนได้เพียง
แค่ตัวเดียว (ได้กล่าวไว้ข้างแล้วในหัวข้อ 2.2.1.1)

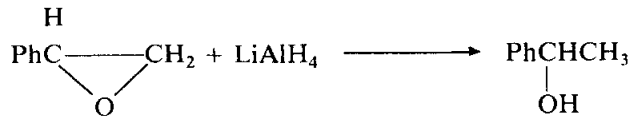


เมื่อทำรีดักชันของเอมีด กลไกการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างออกไปจากข้างต้น ด้วยหมู่
—NH₂ เป็นหมู่หลุดออกไปที่ไม่ดีพอ สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้เป็นเอมีน ปฏิกิริยานี้จัดได้ว่า
เป็นปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมเอมีนจากเอมีดได้อีกวิธีหนึ่ง

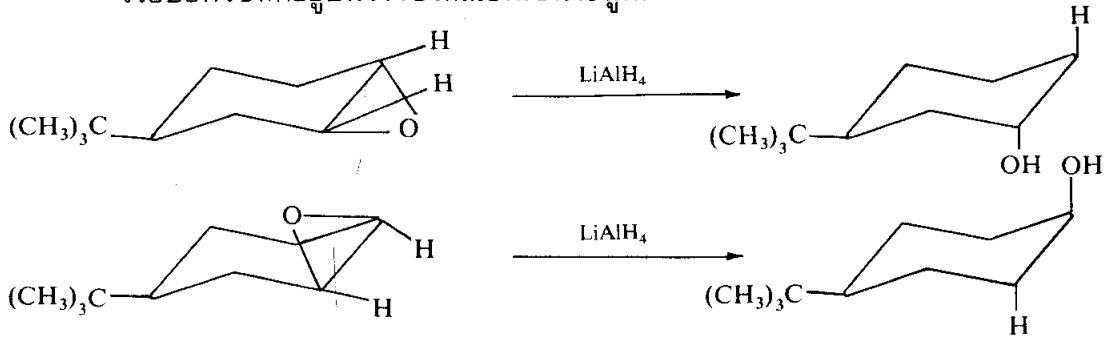


2.2.1.3 รีดักชันของหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่น ๆ

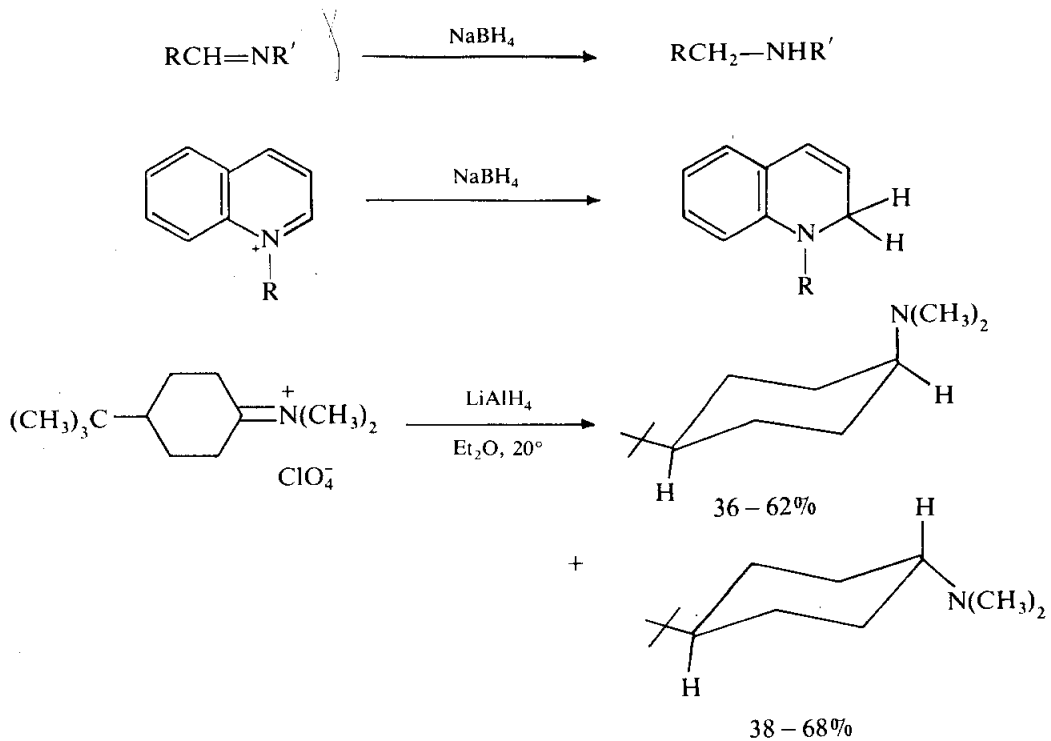
ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์สามารถเปิดวงของอีพอกไซด์ออกมาให้ได้แอลกอฮอล์ โดยที่ไฮไดรด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีความเคาะน้อย



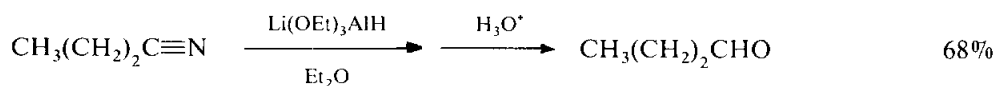
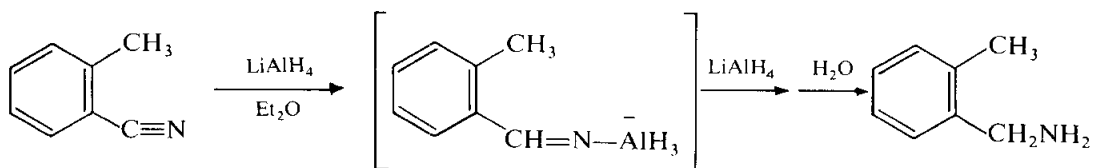
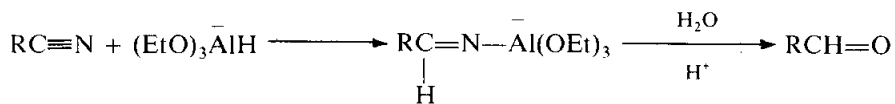
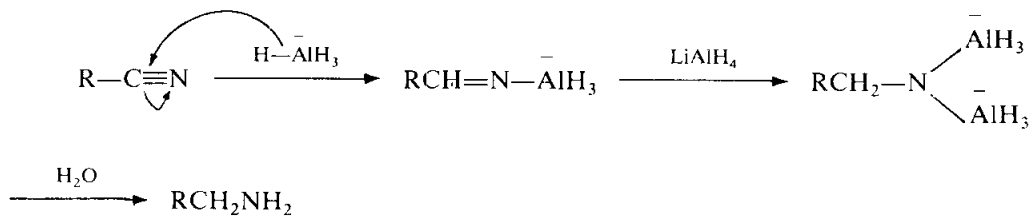
วงอีพอกไซด์ที่อยู่บนวงไซโคลเฮกเซนจะถูกเปิดออกในลักษณะที่เป็น diaxial



อิมีนหรือเกลืออิมีนเนียม (iminium salt) ถูกรีดิวซ์ได้เมื่อใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ หรือ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์



สำหรับพวกไนไตรล เมื่อทำปฏิกิริยากับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์จะถูกรีดิวซ์ให้ได้เอมีนปฐมภูมิ ปฏิกิริยาเกิดผ่านสารมัธยันตร์อิมินซึ่งถูกรีดิวซ์ต่อไปจนไปถึงขั้นสุดท้าย แต่ถ้าใช้ตัวรีดิวซ์อย่างอ่อนปฏิกิริยาจะหยุดที่อิมินซึ่งถูกไฮโดรไลซิสไปเป็นอัลดีไฮด์ในตอนสุดท้าย



2.2.1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน

ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน (hydroboration) ส่วนใหญ่มักจะหมายถึงการเพิ่มเข้าของสารพวกไตรไฮโดรโบเรน (trihydroborane, BH_3) เข้าไปที่พันธะคู่และพันธะสามระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน

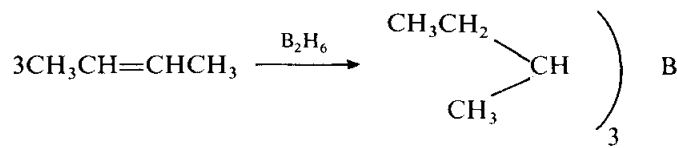
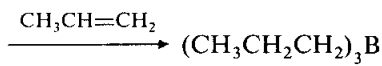
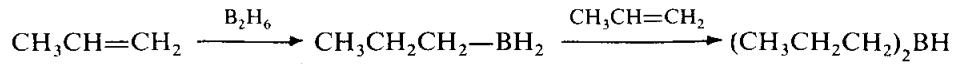
BH_3 มักอยู่ในรูปไดเมอร์ (dimer) ที่เรียกว่าไดโบเรน (diborane, B_2H_6) ซึ่งสามารถเตรียมขึ้นมาได้จากปฏิกิริยาของโซเดียมโบโรไฮไดรด์กับโบรอนไตรฟลูออไรด์ในอีเธอร์



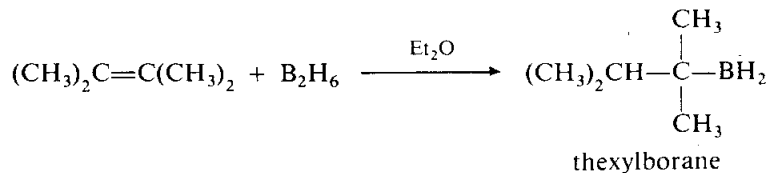
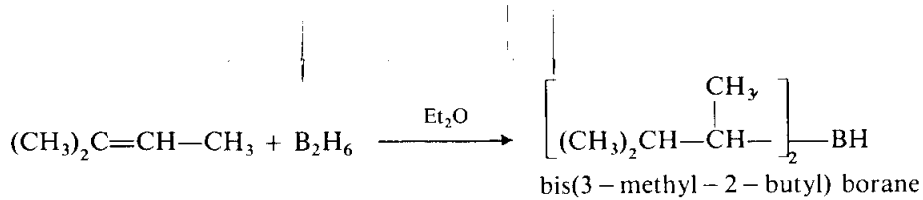
สารละลายพวกอีเธอร์ที่ใช้ เช่น ไดเอทิลอีเธอร์ เตตราไฮโดรฟิวเรน ไดโกล์มในสารละลายพวกนี้ไดโบรินจะจับอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของไตรโบโรไฮไดรด์ เช่น อาจอยู่ในรูปของ $\text{Et}_2\text{O}^+\text{-BH}_3$

เมื่อต้องการทำปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน โดยทั่วไปมักทำโดยผสมสารโอเลฟินตั้งต้นเข้ากับสารโบโรไฮไดรด์ในอีเธอร์ แล้วจึงใส่โบรอนไตรฟลูออไรด์ที่ละลายอยู่ในอีเธอร์ลงไปช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้อง

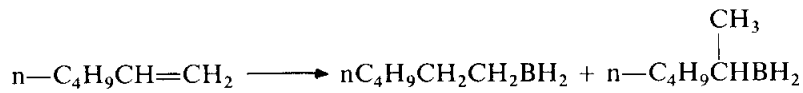
พบว่าสารไดโบรินหนึ่งโมลทำปฏิกิริยากับโอเลฟินชนิดที่มีหมู่เกาะที่ไม่เกาะกันเกาะอยู่เพียงหนึ่งหรือสองหมู่ได้ถึงสามโมลด้วยกัน ดังตัวอย่าง



อัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก ๆ จะเร็วกว่าขั้นตอนหลัง ทั้งนี้เนื่องจากอัลคิลโบเรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนถัด ๆ มาจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ การเข้าทำปฏิกิริยาย่อมยากขึ้นตามลำดับ ทำนองเดียวกับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ เราจึงสามารถเตรียมสารประกอบอัลคิลโบเรนที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวไดโบริน แต่มีคุณสมบัติในการเลือกரிติวซ์ได้มากกว่าขึ้นมาใช้ได้ เช่น

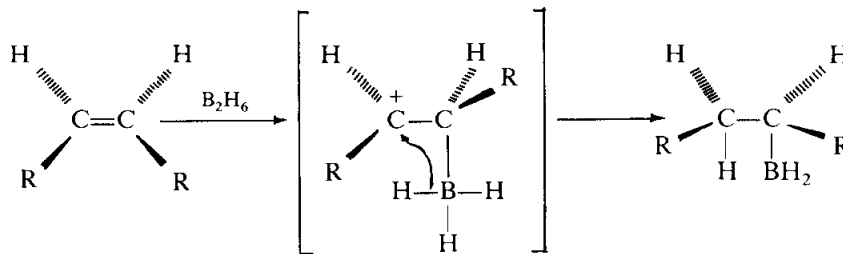


สารพวกลิลโบรินมีโครงสร้างที่ใหญ่กว่าตัวไดโบรินเอง จึงเลือกที่จะเข้ารีดิคัลทางด้านที่ไม่เกาะกันได้ดีกว่า ตัวอย่างที่ยกเปรียบเทียบเริ่มจากสารตั้งต้นตัวเดียวกัน แต่ใช้ไดโบรินและไดอัลคิลโบริน พบว่าจะได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่ไม่เกาะกันมากขึ้นเมื่อใช้ไดอัลคิลโบรินซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าในการรีดิคัล



ตัวรีดิคัล	อัตราส่วนของสารผลิตภัณฑ์	
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_2\text{BH}$	99%	1%
B_2H_6	94%	6%

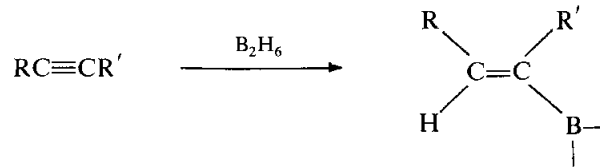
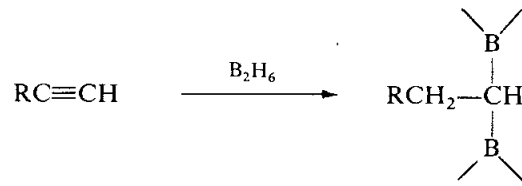
กลไกการเกิดปฏิกิริยา ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ทางด้านที่ไม่เกาะกันก่อน แล้วจึงให้ไฮโดรไดโบรินไปให้แก่คาร์บอนอะตอมที่อยู่ข้างเคียง



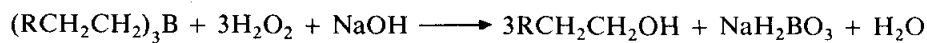
สังเกตดูจะพบเสมอว่า ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีหมู่เกาะน้อย คือ มีความเกาะกันน้อยที่สุดนั่นเอง ตัวอย่างแสดงปริมาณที่ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาที่โอเลฟินในตำแหน่งต่าง ๆ



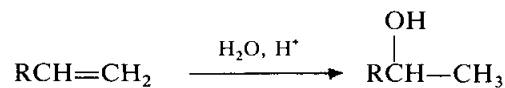
สารพวอะเซทิลีน (acetylene) ที่มีหมู่เกาะอยู่เพียงหมู่เดียว ทำปฏิกิริยากับไดโบเรนได้เช่นกัน โดยที่ไดโบเรนเข้าแทนที่สองโมล แต่ถ้าใช้อัลคิลโบเรนที่ค่อนข้างใหญ่กว่า B_2H_6 โบรอนก็อาจเข้าแทนที่ได้เพียงโมลเดียว



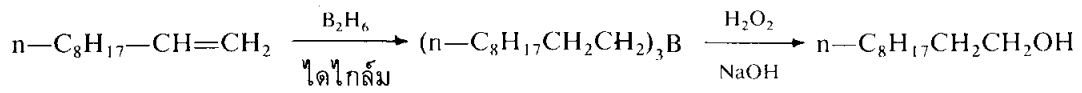
อัลคิลโบเรนมีประโยชน์มาก เช่น เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอ่างที่ $20-30^\circ C$ แล้ว จะได้แอลกอฮอล์



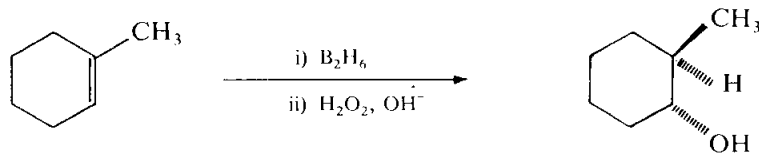
จะเห็นได้ว่า แอลกอฮอล์ที่ได้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ตรงปลายส่วนสารตั้งต้นอัลคิลโบเรน $(RCH_2CH_2)_3B$ นั้น ได้มาจากโอเลฟิน $RCH=CH_2$ กล่าวคือ วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมแอลกอฮอล์ชนิด RCH_2CH_2OH จากโอเลฟิน $RCH=CH_2$ นั้นเอง ซึ่งถ้าเราใช้วิธีทำโดยการเพิ่มน้ำเข้าไปในโอเลฟินในสภาวะที่เป็นกรดตามที่เคยเรียนมาในขั้นต้นกับโอเลฟินนี้แล้ว เราจะได้แอลกอฮอล์อีกตัวหนึ่ง ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์บอเนียมไอออนที่เสถียรสุดซึ่งเป็นแอลกอฮอล์คนละชนิดกับที่ได้จากสังเคราะห์ผ่านไดโบเรน



จึงนับได้ว่าการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ตรงปลายนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากโอเลฟินที่มีอยู่ทั่วไป โดยต้องทำการสังเคราะห์ผ่านอัลคิลโบเรนตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตัวอย่างทั่วไป เช่น

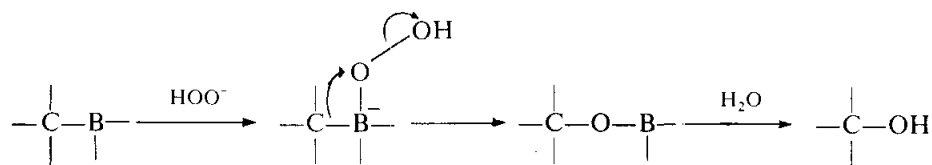


หรือ

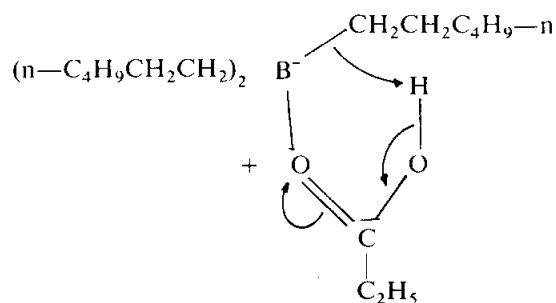
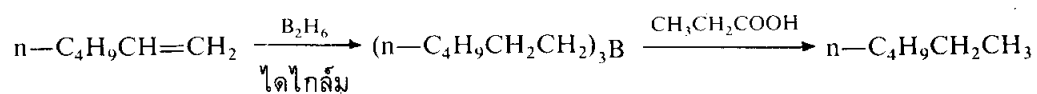


ปฏิกิริยาจะให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีสเตอริโอเคมีที่มาจากกรเพิ่มเข้าแบบซีส (cis-addition)

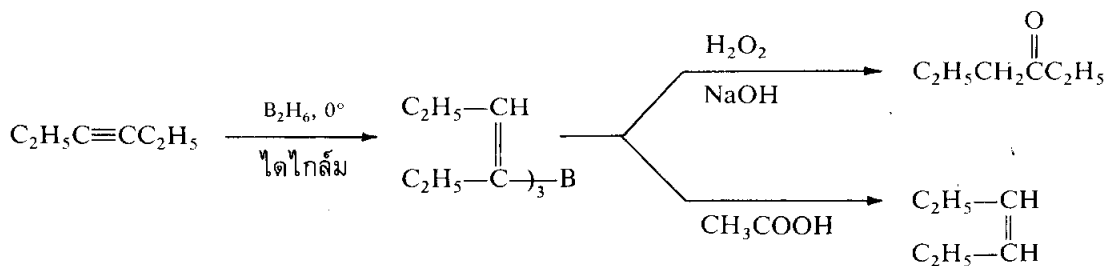
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้คือ หลังจากที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยาที่โบรอนแล้ว จะเกิดการย้ายแบบ 1,2-shift จากโบรอนไปยังออกซิเจน ในการย้ายนี้สเตอริโอเคมีของคาร์บอนอะตอมที่ย้ายไปที่ออกซิเจนยังคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลง



ประโยชน์อีกอันหนึ่งของอัลคิลโบรเนก็คือ สามารถนำมาสังเคราะห์สารอัลเคนจากอัลคีนได้ โดยนำอัลคิลโบรเนมาต่อกับกรดคาร์บอกซิลิกจะได้อัลเคนออกมา กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดการให้อิเล็กตรอนของออกซิเจนของคาร์บอนิลไปที่โบรอนแล้วเกิดการดึงเอาโปรตอนของกรดออกไป



อัลคิลโบเรนที่ได้จากปฏิกิริยาของอะเซทิลีนกับไดโบเรนก็ทำปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นนี้ได้เช่นกัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวกลีโตนและอัลคีนตามลำดับ



2.2.2 ริดักชันโดยใช้โลหะละลาย

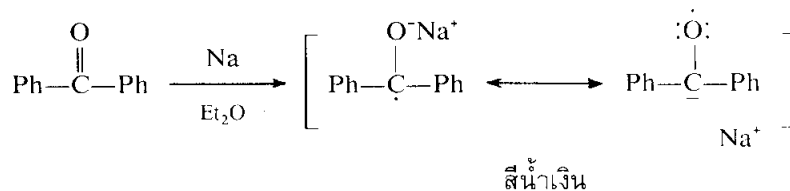
มีปฏิกิริยารีดักชันหลายปฏิกิริยาที่ใช้โลหะเป็นตัวรีดิวซ์ การใช้โลหะเป็นตัวรีดิวซ์มีมานานแล้ว แต่ต่อมานิยมทำรีดักชัน โดยใช้วิธีเพิ่มเข้าด้วยไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่งและรีดักชันใช้โลหะไฮโดรด์แทนเสียมากกว่า อย่างไรก็ตามการทำรีดักชันโดยใช้โลหะก็ยังคงใช้กันอยู่บ้าง ในปัจจุบัน โลหะที่ใช้มักเป็นพวกละหะอัลคาไล (alkali metal) เช่น โซเดียม ลิเทียม และโปตัสเซียม หรืออาจใช้แคลเซียม สังกะสี แมกนีเซียม ดีบุก และเหล็ก

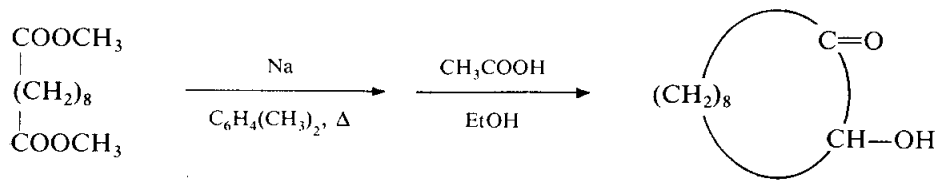
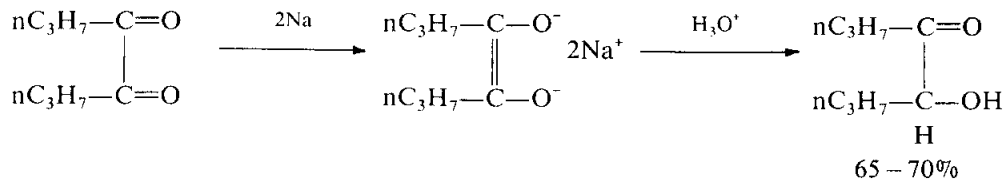
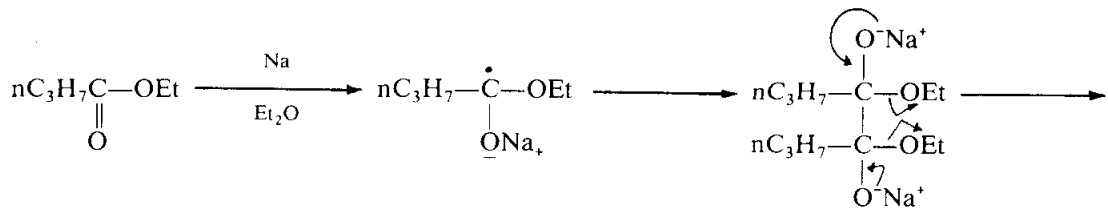
พวกละหะอัลคาไลและแคลเซียมมักใช้ในรูปของสารละลายในแอมโมเนียเหลว (จุดเดือด -33°C) หรือละลายในพวอะมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรืออาจละลายในสารละลายเจือจางของอีเธอร์ ฯลฯ

ถ้าใช้ในรูปสารละลายในแอมโมเนียเหลวส่วนมากมักมีตัวทำละลายร่วม (co-solvent) เช่น อีเธอร์ เตตราไฮโดรฟูแรน หรือ 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน (1,2-dimethoxyethane) ช่วยเพิ่มการละลายของสารตั้งต้นปฏิกิริยา

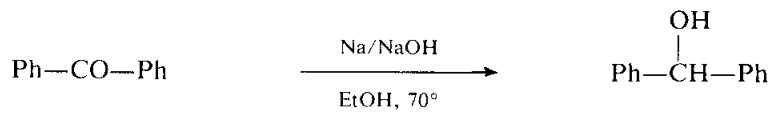
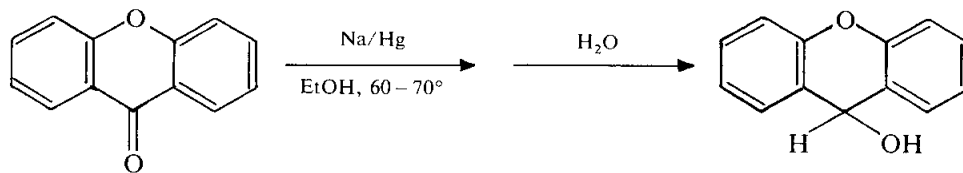
นอกจากนี้แล้ว เราอาจเติมตัวให้โปรตอนลงไปในปฏิกิริยาด้วย ในบางครั้งตัวทำละลายที่ให้โปรตอนพวกนี้อาจเป็นเอทานอล ไอโซโพรพานอล

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากโลหะให้อิเล็กตรอนแก่โมเลกุลสารอินทรีย์ ทำให้เกิดแอนไอออนเรดิคัล (anion radical) ที่มีสี่ขั้วมา ดังตัวอย่าง

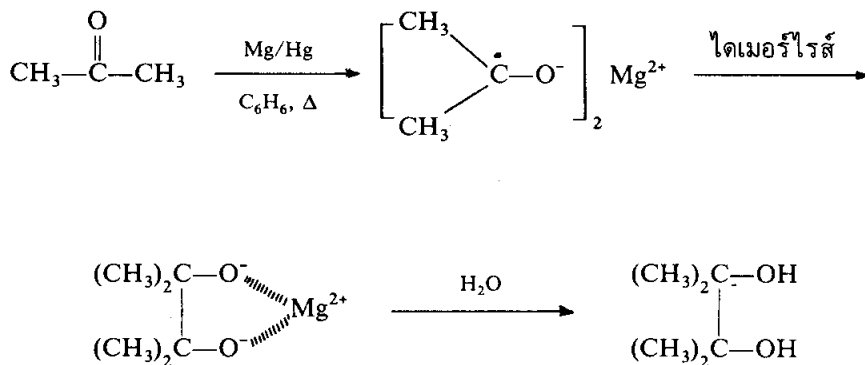




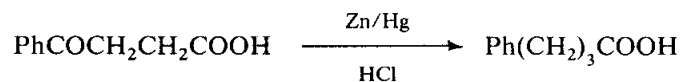
ตัวอย่างการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของคีโตนในตัวทำละลายที่ให้โปรตอนได้สารผลิตภัณฑ์พวกแอลกอฮอล์



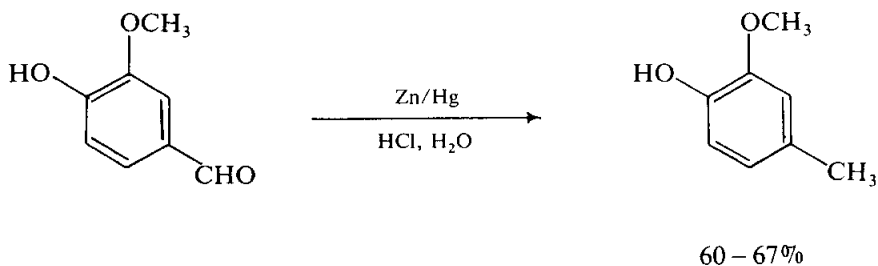
คีโตนอะจกฤทิวซ์ได้เป็นไดออลที่สมมาตรได้ เมื่อรีดิวซ์ด้วยแมกนีเซียมหรือสังกะสี หรือโลหะผสมของอะลูมิเนียมกับโลหะดังกล่าวในตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวก 1, 2-ไดออล หรือ pinacol



นอกจากนี้แล้ว หมู่คาร์บอนิลอะจกฤทิวซ์ไปเป็นหมู่เมทิลีน (methylene) ได้ เมื่อทำปฏิกิริยาด้วยสังกะสีหรือสังกะสีผสมปรอทในกรดเกลือ ปฏิกิริยานี้รู้จักกันในชื่อของ Clemmensen reduction



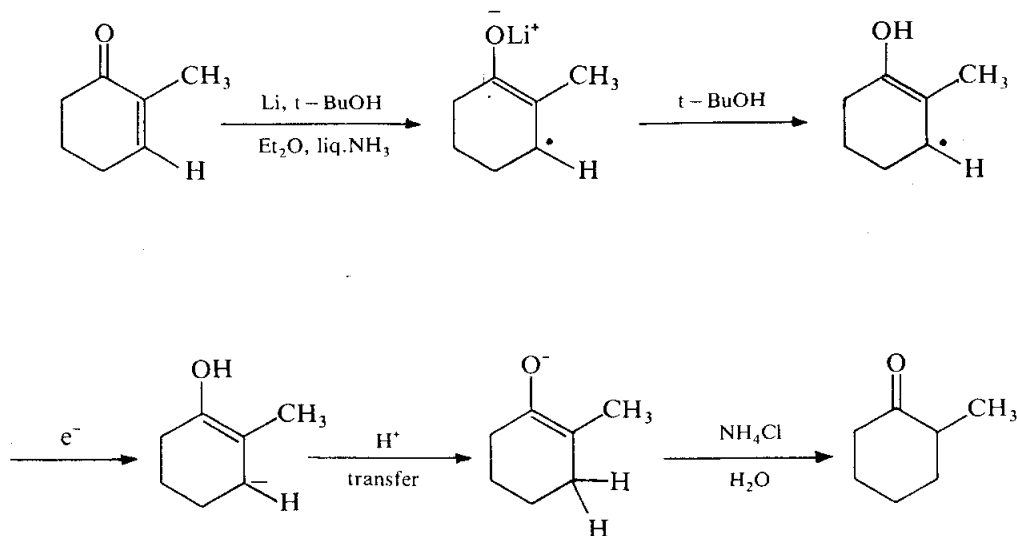
หรือ



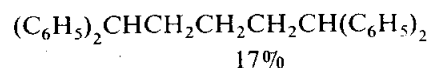
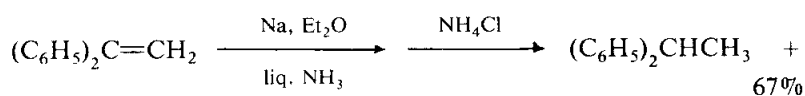
ปฏิกิริยานี้มักเกิดได้ดีในพวกอะริลคีโตน (aryl ketone) คือ คีโตนที่มีหมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตกับพันธะคู่ในวง ปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกันนี้แต่เหมาะสำหรับสารที่ไม่เสถียรในกรด เป็นปฏิกิริยาที่มีชื่อว่า Wolff-Kischner Reduction ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อ 2.2.3

2.2.2.2 วัฏจักรที่พันธะคู่และพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอน

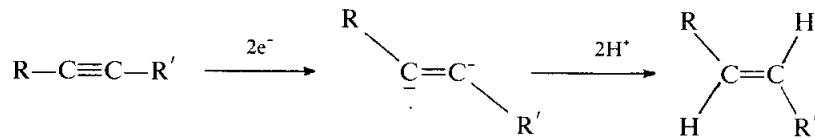
พันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลหรืออะริลถูกรีดิวซ์ได้ด้วยโลหะละลายเช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น การใช้โลหะละลายรีดิวซ์พันธะคู่ที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล พบว่าโดยทั่วไปแล้วพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนจะถูกรีดิวซ์ไปให้ได้คีโตนที่อิ่มตัว



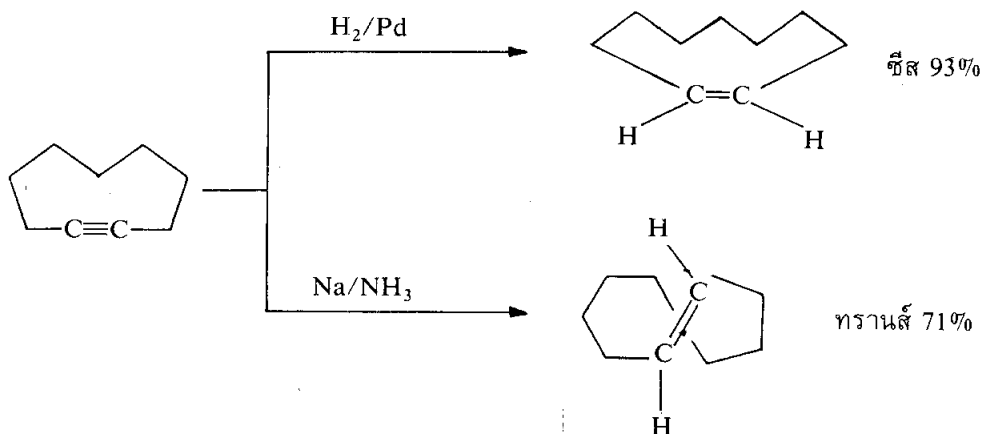
พันธะคู่ที่คอนจูเกตกับหมู่อะริลก็ถูกรีดิวซ์ได้โดยโลหะละลายเช่นเดียวกัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับว่าจะมีตัวให้โปรตอนอยู่ในปฏิกิริยามากน้อยเพียงใด ถ้ามีตัวให้โปรตอนอยู่มากพอก็จะได้แอลเคน แต่ถ้ามีไม่พอก็ได้ไคเมอร์ซึ่งเกิดจากแอนไอออนราดิคัลซึ่งเกิดขึ้นในขั้นตอนแรกทำปฏิกิริยากันเอง



ด้วยเหตุผลที่ว่าอะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ได้ดีกว่าอัลคีน ดังนั้นจึงรับอิเล็กตรอนจากโลหะได้ดีกว่าด้วย โลหะที่ใช้เป็นพวกโลหะกับเอมีน หรือโลหะกับแอมโมเนีย สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นทรานส์-อัลคีน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากเกิดผ่านไดแอนไอออนซึ่งพยายามให้ประจุลบอยู่ห่างกันให้มากที่สุด

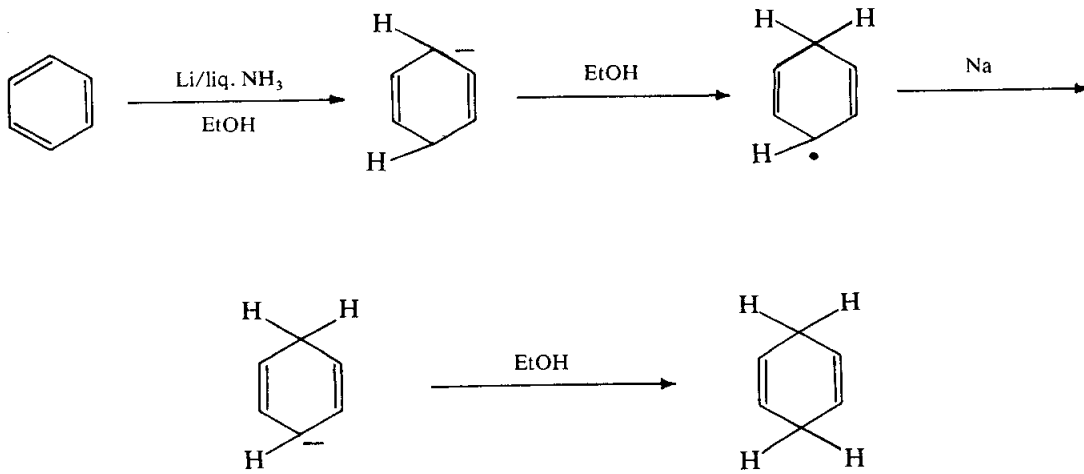


จัดได้ว่าปฏิกิริยานี้ให้ผลตรงกันข้ามกับการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งอยู่ด้วย เพราะปฏิกิริยานั้นการเพิ่มเข้าของไฮโดรเจนเป็นแบบซิส ส่วนปฏิกิริยานี้จัดว่าเป็นการเพิ่มเข้าแบบทรานส์

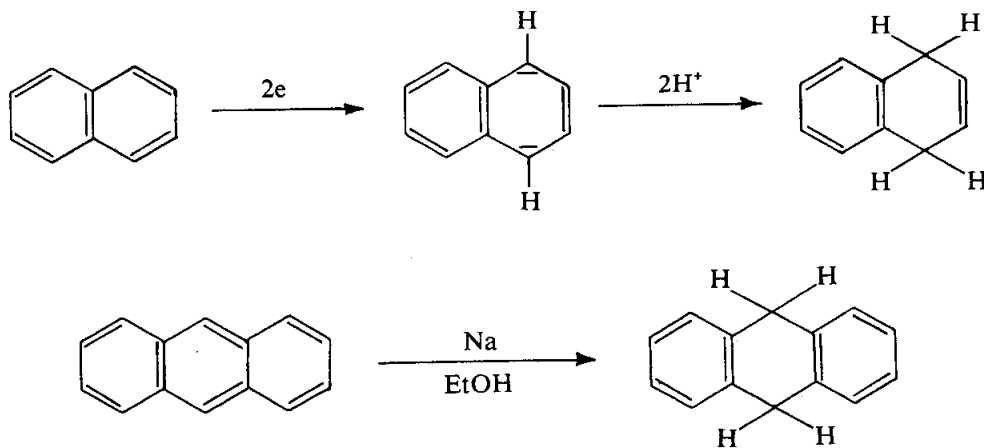


2.2.2.3 รีดักชันของสารอะโรเมติก

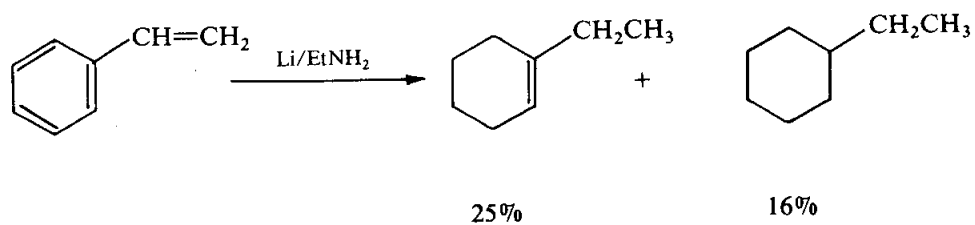
ความสามารถของโลหะละลายในการรีดิวซ์บางส่วนของวงเบนซีนนั้น นับว่าเป็นประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์เคมี เพราะทำให้ได้สารพวก 1,4 - ไดไฮโดรเบนซีน ตัวอย่างเช่น ในการรีดิวซ์เบนซีนด้วยลิเทียมและเอทานอลในแอมโมเนียเหลว ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านแอนไอออนราดิคัลซึ่งจะรับโปรตอนจากสารละลายเอทานอลทำให้เกิดราดิคัล ราดิคัลนี้จะรับอิเล็กตรอนจากโลหะเกิดเป็นคาร์เบนไอออนซึ่งรับโปรตอนจากสารละลายให้ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ 1,4 - ไดไฮโดรเบนซีน



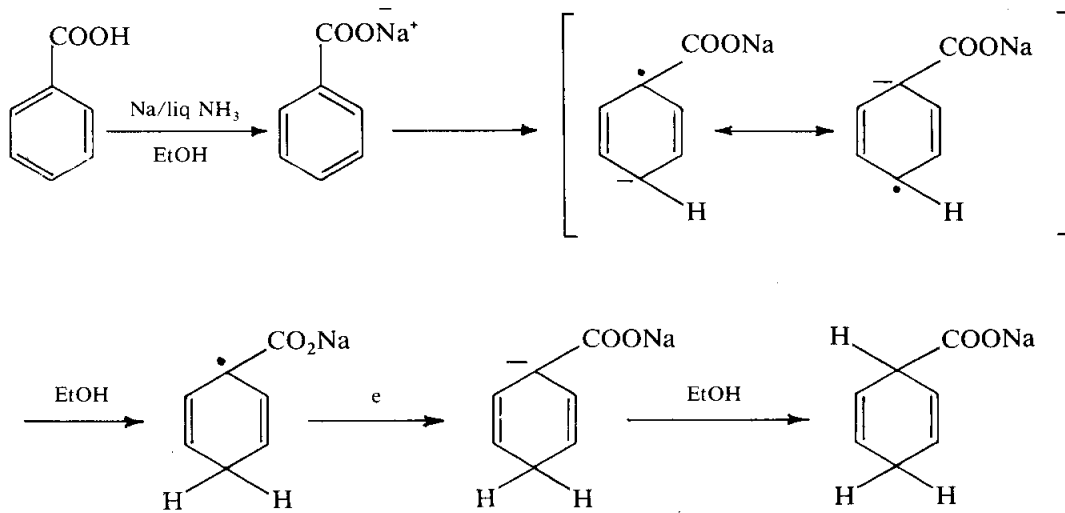
พบว่าถ้าสถานะที่ใช้ไม่รุนแรงนัก จะเกิดผ่านการเพิ่มเข้าแบบ 1,4 ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า เป็นเพราะต้องเกิดผ่านไดแอนไอออนที่พยายามแยกประจุลบให้ห่างกันมากที่สุด



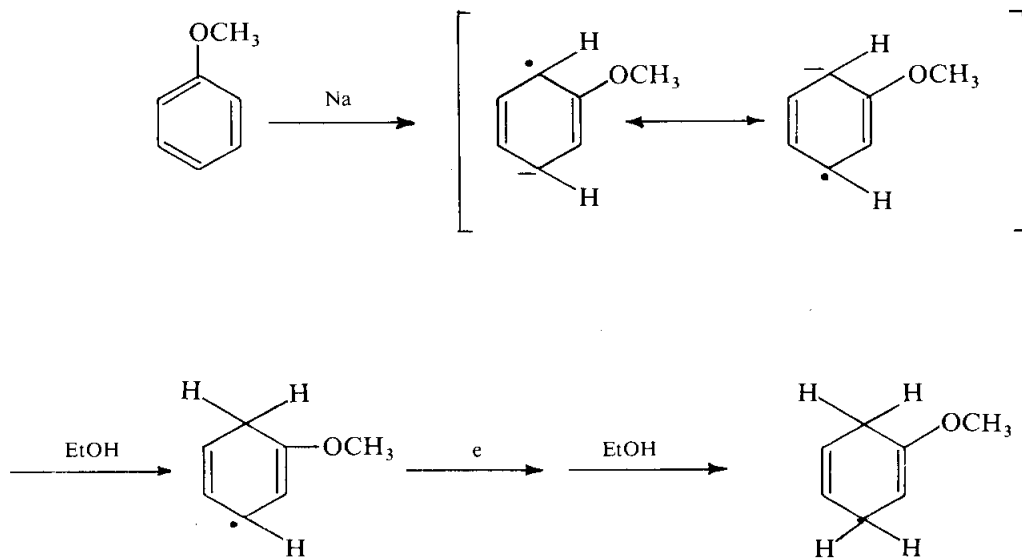
อย่างไรก็ตาม จะพบว่าบ่อยครั้งที่เราจะได้สารผสมของสารผลิตภัณฑ์หลาย ๆ อย่าง ปนมาด้วย นอกเสียจากว่าจะมีหมู่เกาะอยู่บนวงเบนซินเป็นตัวนำว่าควรจะได้ผลิตภัณฑ์ไหนเป็นสารหลัก



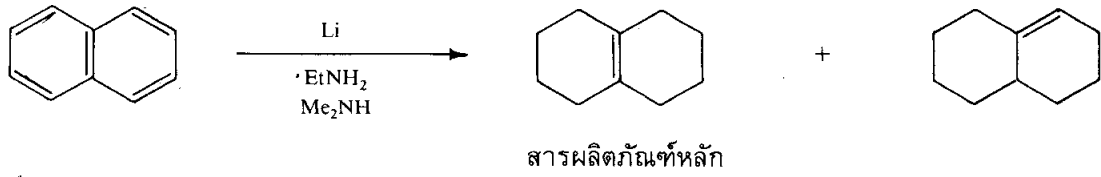
ถ้าหมู่เกาะบนวงเบนซีนเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากวงเบนซีน เช่น หมู่ $-\text{COOH}$ หรือ $-\text{Ph}$ ปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีกว่าวงเบนซีนที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวก 1, 4-ไดไฮโดรเบนซีน



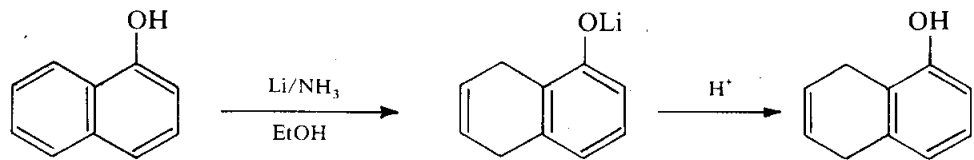
ในกรณีหมู่เกาะเป็นพวกที่ให้อิเล็กตรอนแก่วงเบนซีน สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นพวก 2, 5-ไดไฮโดรเบนซีน ดังเช่น ในการรีดิวซ์อะนิซอล (anisole)



ปฏิกิริยารีดักชันของพันธะคู่บนวงเบนซีนเหล่านี้มีชื่อเรียกเฉพาะว่า ปฏิกิริยา Birch reduction ตัวอย่างปฏิกิริยาพวกนี้ เช่น

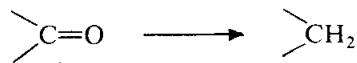


หรือ

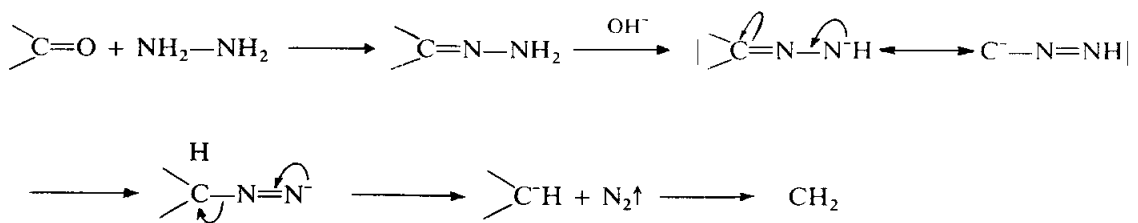


2.3 รีดักชันแบบ Wolff-Kischner

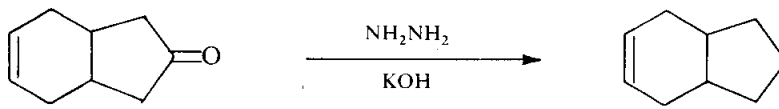
เป็นรีดักชันอีกรูปหนึ่ง ใช้ในการเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนไปเป็นหมู่เมทิลีน



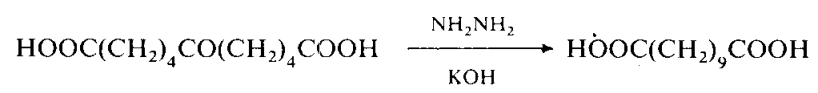
ปฏิกิริยาทำในด่างมีไฮดราซีน (hydrazine) เป็นตัวรีดิวซ์ มักทำโดยผสมสารพวกคาร์บอนิลเข้ากับไฮดราซีนในด่าง โดยมีตัวทำละลายประเภทที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาและมีจุดเดือดสูงเป็นตัวทำละลายแล้วต้มกลับเป็นเวลาหลายชั่วโมง กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาดว่าเป็นดังนี้



ตัวอย่างปฏิกิริยาพวกนี้ เช่น

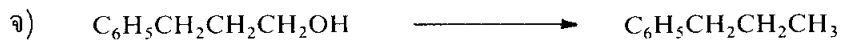
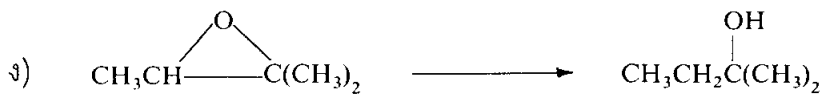
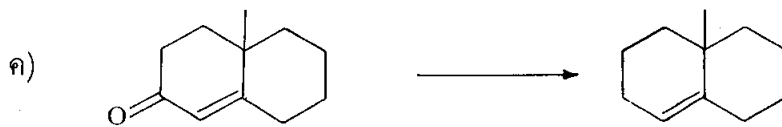


หรือ

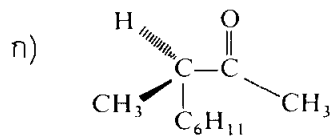


แบบฝึกหัด

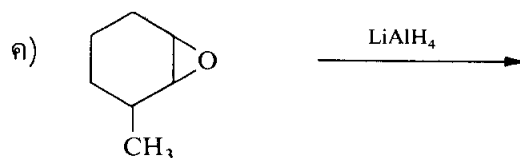
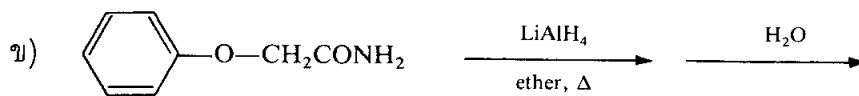
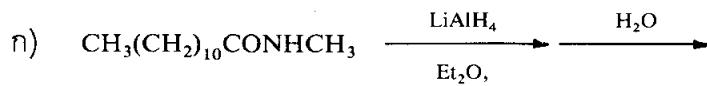
2.1 จงเขียนสภาวะที่ใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่ง ตัวทำละลาย ที่เหมาะสม ลงในสมการข้างล่างนี้



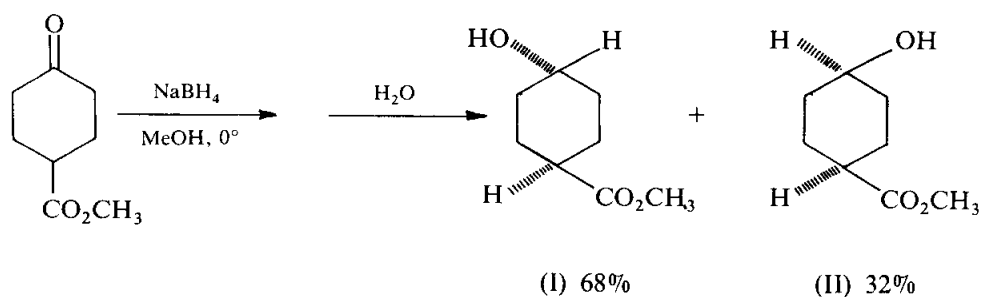
2.2 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่ควรได้เมื่อนำคีโตนที่มี asymmetry center อยู่ข้างเคียงมารีดิวซ์ด้วย $LiAlH_4$ และจงระบุว่าไดแอสเตอร์ไอโอไอโซเมอร์ไหนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก



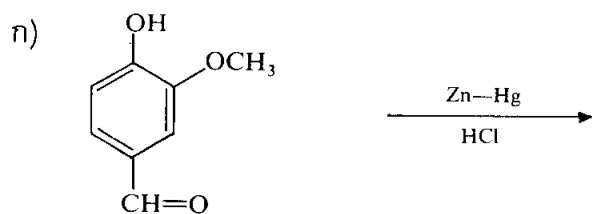
2.3 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้เมื่อทำรีดักชันของสารข้างล่างนี้

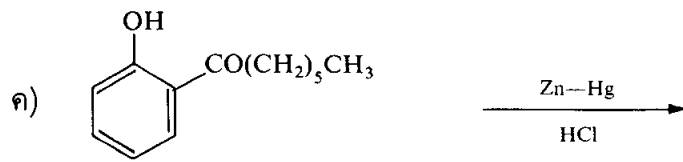
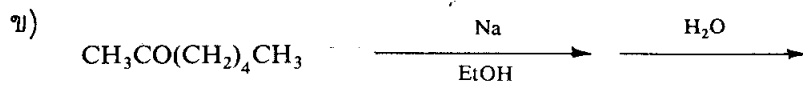


2.4 จงให้เหตุผลว่า เหตุใดเมื่อทำรีดักชันของสารข้างล่างนี้จึงได้สาร I เป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก

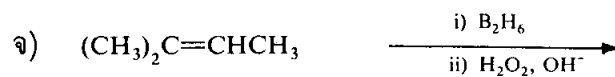
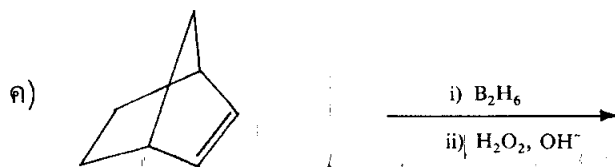
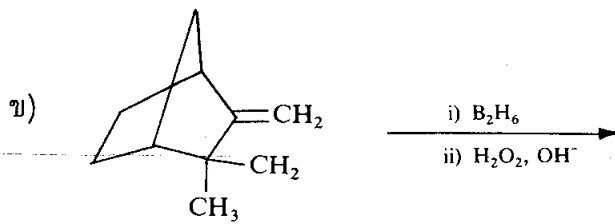
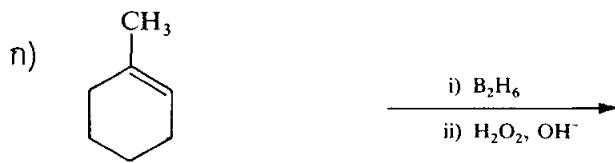


2.5 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่ควรได้จากปฏิกิริยาในสมการข้างล่างนี้

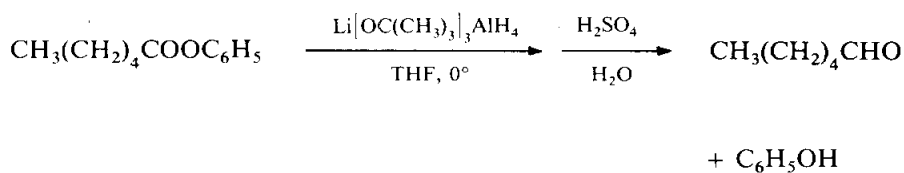
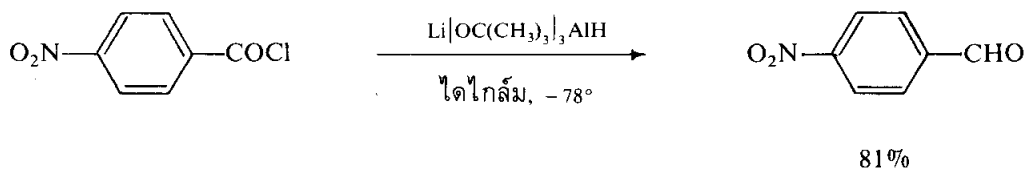




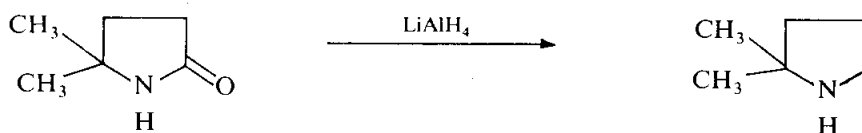
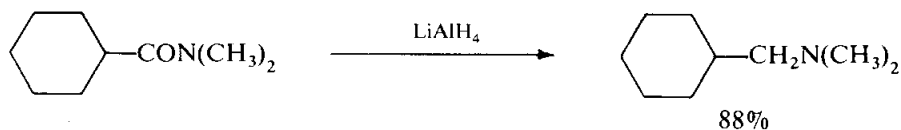
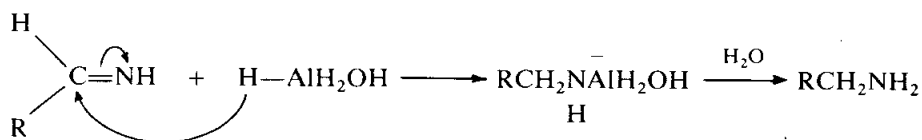
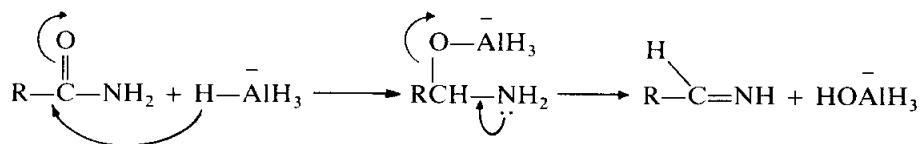
2.6 จากปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน แล้วนำอัลคิลโบเรนที่ได้มาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในต่างของสารตั้งต้นข้างล่างนี้ จงเขียนสารผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้



ปฏิกิริยาพวกนี้อาจหยุดได้ที่อัลดีไฮด์ ถ้าเราใช้ตัวรีดิวซ์ที่ให้ไฮไดรด์ไอออนได้เพียง
แค่ตัวเดียว (ได้กล่าวไว้ข้างแล้วในหัวข้อ 2.2.1.1)

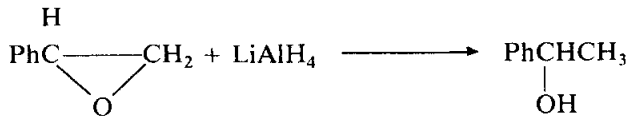


เมื่อทำรีดักชันของเอมีด กลไกการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างออกไปจากข้างต้น ด้วยหมู่
-NH₂ เป็นหมู่หลุดออกไปที่ไม่ดีพอ สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้เป็นเอมีน ปฏิกิริยานี้จัดได้ว่า
เป็นปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมเอมีนจากเอมีดได้อีกวิธีหนึ่ง

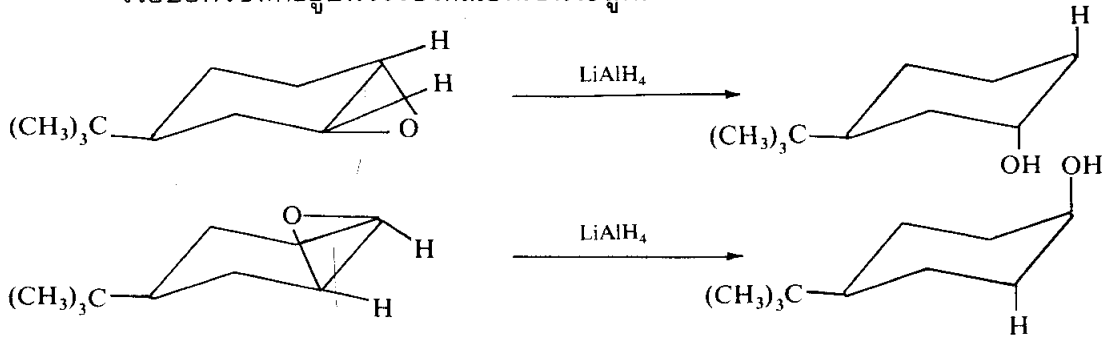


2.2.1.3 รีดักชันของหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่น ๆ

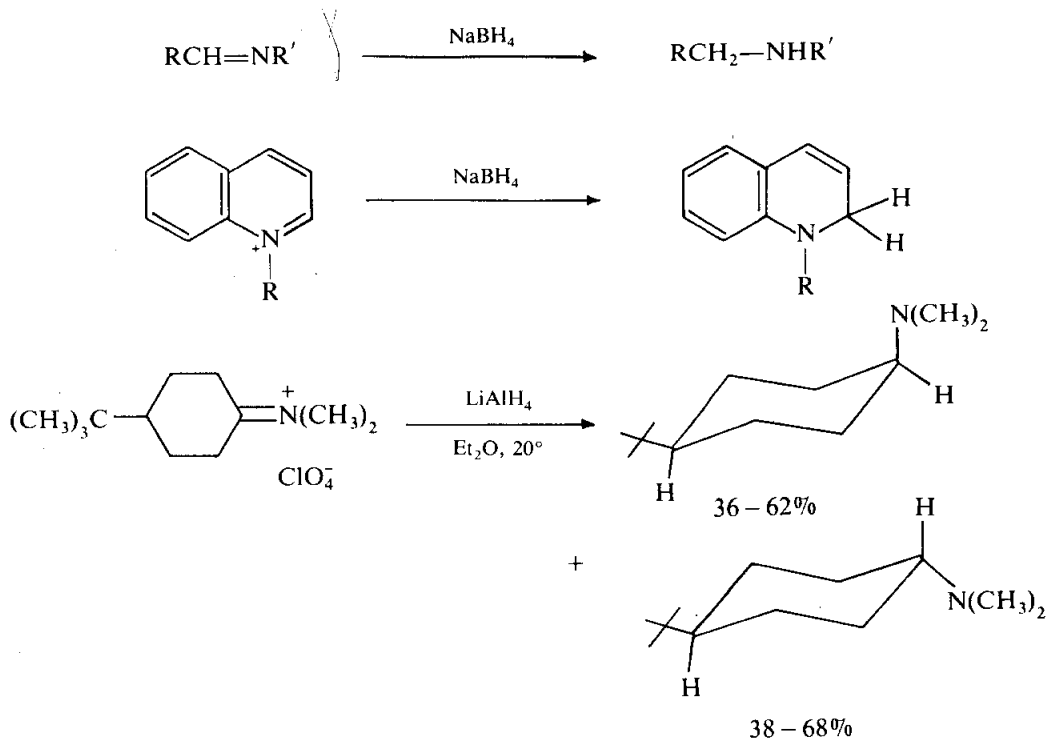
ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์สามารถเปิดวงของอีพอกไซด์ออกมาให้ได้แอลกอฮอล์ โดยที่ไฮไดรด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีความเคาะน้อย



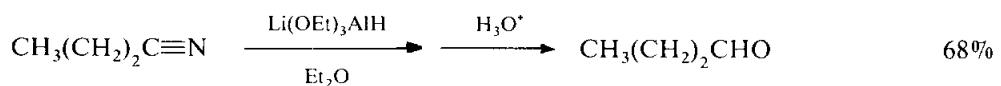
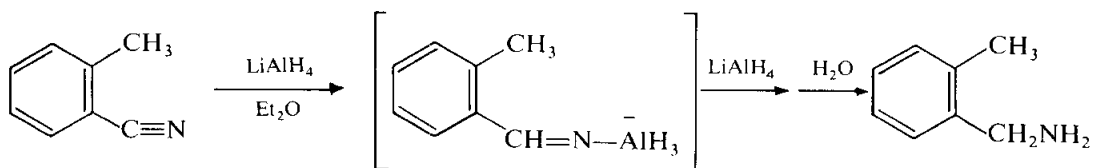
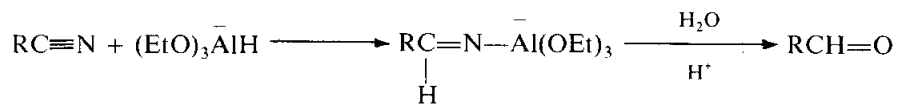
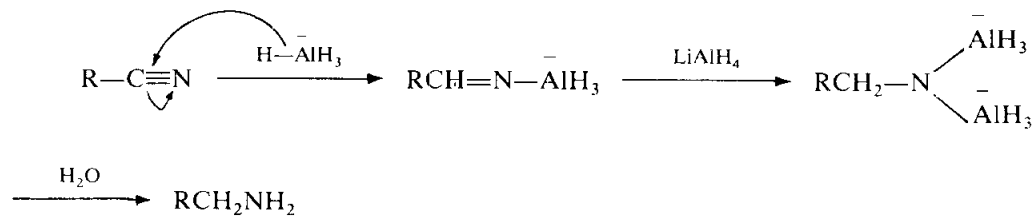
วงอีพอกไซด์ที่อยู่บนวงไซโคลเฮกเซนจะถูกเปิดออกในลักษณะที่เป็น diaxial



อิมีนหรือเกลืออิมีนเนียม (iminium salt) ถูกรีดิวซ์ได้เมื่อใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ หรือ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์



สำหรับพวกไนไตรล เมื่อทำปฏิกิริยากับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์จะถูกรีดิวซ์ให้ได้เอมีนปฐมภูมิ ปฏิกิริยาเกิดผ่านสารมัธยันตร์อิมินซึ่งถูกรีดิวซ์ต่อไปจนไปถึงขั้นสุดท้าย แต่ถ้าใช้ตัวรีดิวซ์อย่างอ่อนปฏิกิริยาจะหยุดที่อิมินซึ่งถูกไฮโดรไลซิสไปเป็นอัลดีไฮด์ในตอนสุดท้าย



2.2.1.4 ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน

ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน (hydroboration) ส่วนใหญ่มักจะหมายถึงการเพิ่มเข้าของสารพวกไตรไฮโดรโบเรน (trihydroborane, BH_3) เข้าไปที่พันธะคู่และพันธะสามระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน

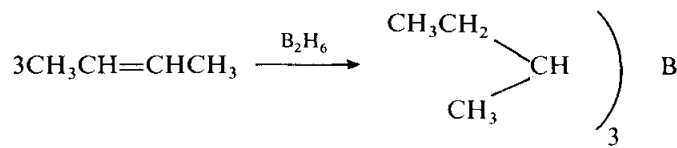
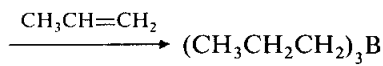
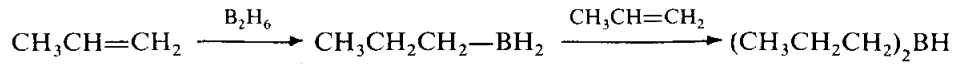
BH_3 มักอยู่ในรูปไดเมอร์ (dimer) ที่เรียกว่าไดโบเรน (diborane, B_2H_6) ซึ่งสามารถเตรียมขึ้นมาได้จากปฏิกิริยาของโซเดียมโบโรไฮไดรด์กับโบรอนไตรฟลูออไรด์ในอีเธอร์



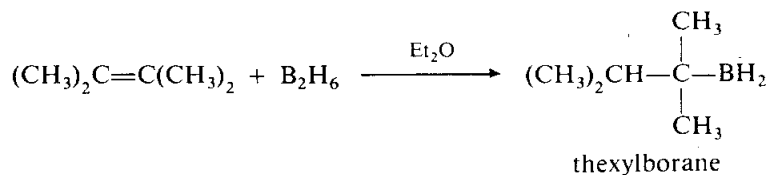
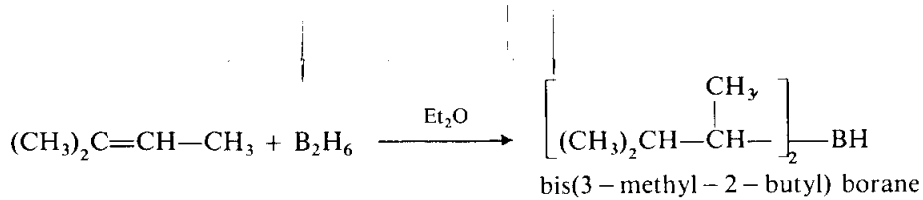
สารละลายพวกอีเธอร์ที่ใช้ เช่น ไดเอทิลอีเธอร์ เตตราไฮโดรฟิวเรน ไดโกล์มในสารละลายพวกนี้ไดโบรินจะจับอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของไตรโบโรไฮไดรด์ เช่น อาจอยู่ในรูปของ $\text{Et}_2\text{O}^+\text{-BH}_3$

เมื่อต้องการทำปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน โดยทั่วไปมักทำโดยผสมสารโอเลฟินตั้งต้นเข้ากับสารโบโรไฮไดรด์ในอีเธอร์ แล้วจึงใส่โบรอนไตรฟลูออไรด์ที่ละลายอยู่ในอีเธอร์ลงไปช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้อง

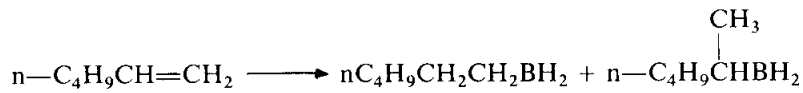
พบว่าสารไดโบรินหนึ่งโมลทำปฏิกิริยากับโอเลฟินชนิดที่มีหมู่เกาะที่ไม่เกาะกันเกาะอยู่เพียงหนึ่งหรือสองหมู่ได้ถึงสามโมลด้วยกัน ดังตัวอย่าง



อัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก ๆ จะเร็วกว่าขั้นตอนหลัง ทั้งนี้เนื่องจากอัลคิลโบเรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนถัด ๆ มาจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ การเข้าทำปฏิกิริยาย่อมยากขึ้นตามลำดับ ทำนองเดียวกับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ เราจึงสามารถเตรียมสารประกอบอัลคิลโบเรนที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวไดโบริน แต่มีคุณสมบัติในการเลือกரிติวซ์ได้มากกว่าขึ้นมาใช้ได้ เช่น

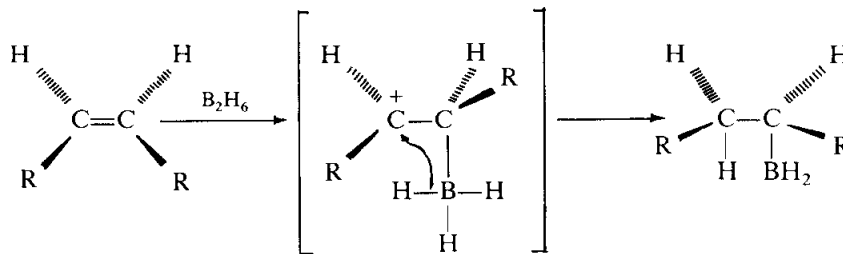


สารพวกลิลโบรินมีโครงสร้างที่ใหญ่กว่าตัวไดโบรินเอง จึงเลือกที่จะเข้ารีดิคัลทางด้านที่ไม่เกาะกันได้ดีกว่า ตัวอย่างที่ยกเปรียบเทียบเริ่มจากสารตั้งต้นตัวเดียวกัน แต่ใช้ไดโบรินและไดอัลคิลโบริน พบว่าจะได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่ไม่เกาะกันมากขึ้นเมื่อใช้ไดอัลคิลโบรินซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าในการรีดิคัล



ตัวรีดิคัล	อัตราส่วนของสารผลิตภัณฑ์	
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_2\text{BH}$	99%	1%
B_2H_6	94%	6%

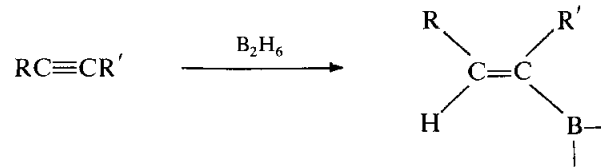
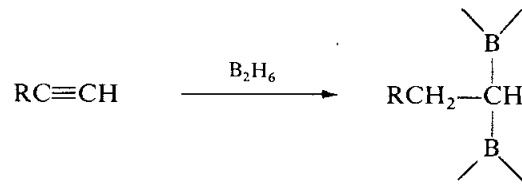
กลไกการเกิดปฏิกิริยา ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ทางด้านที่ไม่เกาะกันก่อน แล้วจึงให้ไฮโดรดีไฮออนไปให้แก่คาร์บอนอะตอมที่อยู่ข้างเคียง



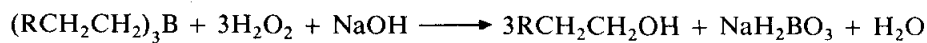
สังเกตดูจะพบเสมอว่า ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านที่มีหมู่เกาะน้อย คือ มีความเกาะกันน้อยที่สุดนั่นเอง ตัวอย่างแสดงปริมาณที่ไดโบรินจะเข้าทำปฏิกิริยาที่โอเลฟินในตำแหน่งต่าง ๆ



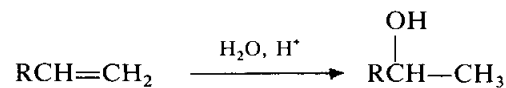
สารพวอะเซทิลีน (acetylene) ที่มีหมู่เกาะอยู่เพียงหมู่เดียว ทำปฏิกิริยากับไดโบเรนได้เช่นกัน โดยที่ไดโบเรนเข้าแทนที่สองโมล แต่ถ้าใช้อัลคิลโบเรนที่ค่อนข้างใหญ่กว่า B_2H_6 โบรอนก็อาจเข้าแทนที่ได้เพียงโมลเดียว



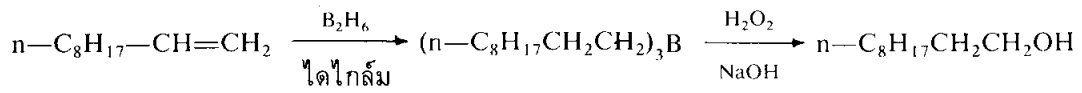
อัลคิลโบเรนมีประโยชน์มาก เช่น เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอ่างที่ $20-30^\circ C$ แล้ว จะได้แอลกอฮอล์



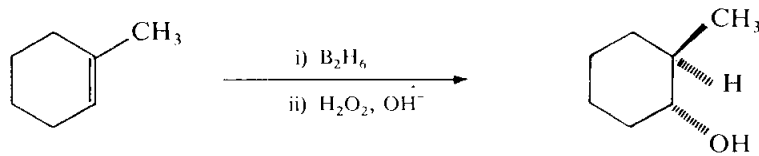
จะเห็นได้ว่า แอลกอฮอล์ที่ได้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ตรงปลายส่วนสารตั้งต้นอัลคิลโบเรน $(RCH_2CH_2)_3B$ นั้น ได้มาจากโอเลฟิน $RCH=CH_2$ กล่าวคือ วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมแอลกอฮอล์ชนิด RCH_2CH_2OH จากโอเลฟิน $RCH=CH_2$ นั้นเอง ซึ่งถ้าเราใช้วิธีทำโดยการเพิ่มน้ำเข้าไปในโอเลฟินในสภาวะที่เป็นกรดตามที่เคยเรียนมาในขั้นต้นกับโอเลฟินนี้แล้ว เราจะได้แอลกอฮอล์อีกตัวหนึ่ง ปฏิกิริยาเกิดผ่านคาร์บอเนียมไอออนที่เสถียรสุดซึ่งเป็นแอลกอฮอล์คนละชนิดกับที่ได้จากสังเคราะห์ผ่านไดโบเรน



จึงนับได้ว่าการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ตรงปลายนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากโอเลฟินที่มีอยู่ทั่วไป โดยต้องทำการสังเคราะห์ผ่านอัลคิลโบเรนตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตัวอย่างทั่วไป เช่น

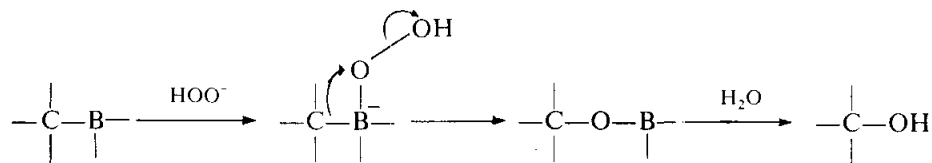


หรือ

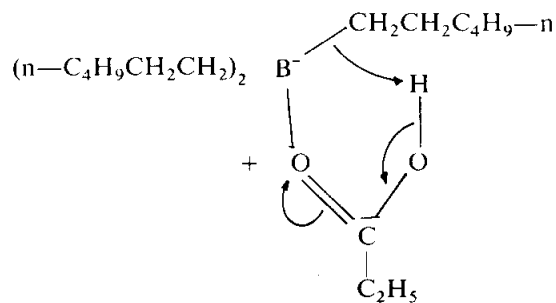
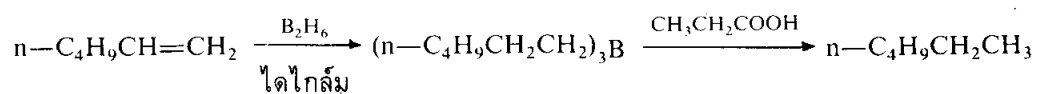


ปฏิกิริยาจะให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีสเตอริโอเคมีที่มาจาก การเพิ่มเข้าแบบซีส (cis-addition)

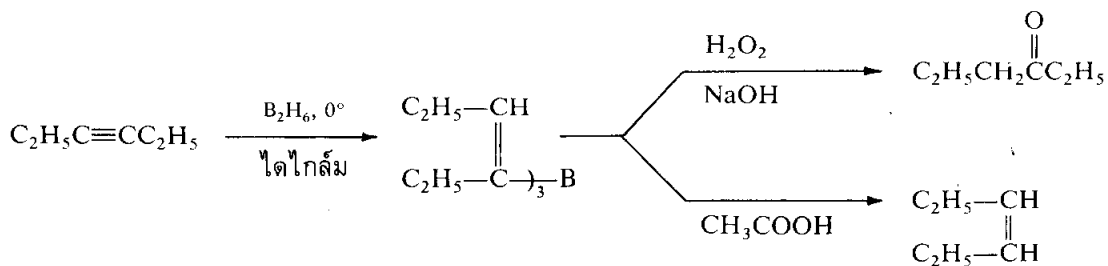
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้คือ หลังจากที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเข้าไปทำปฏิกิริยาที่โบรอนแล้ว จะเกิดการย้ายแบบ 1,2-shift จากโบรอนไปยังออกซิเจน ในการย้ายนี้สเตอริโอเคมีของคาร์บอนอะตอมที่ย้ายไปที่ออกซิเจนยังคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลง



ประโยชน์อีกอันหนึ่งของอัลคิลโบรเนก็คือ สามารถนำมาสังเคราะห์สารอัลเคนจากอัลคีนได้ โดยนำอัลคิลโบรเนมาต่อกับกรดคาร์บอกซิลิกจะได้อัลเคนออกมา กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดการให้อิเล็กตรอนของออกซิเจนของคาร์บอนิลไปที่โบรอนแล้วเกิดการดึงเอาโปรตอนของกรดออกไป



อัลคิลโบเรนที่ได้จากปฏิกิริยาของอะเซทิลีนกับไดโบเรนก็ทำปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นนี้ได้เช่นกัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวกลีโตนและอัลคีนตามลำดับ



2.2.2 ริดักชันโดยใช้โลหะละลาย

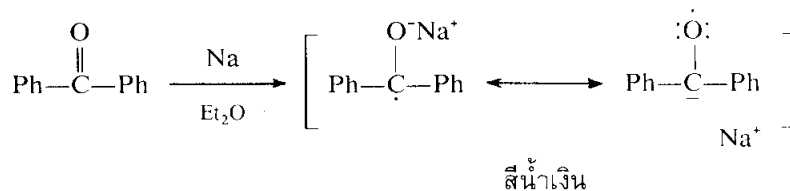
มีปฏิกิริยารีดักชันหลายปฏิกิริยาที่ใช้โลหะเป็นตัวรีดิวซ์ การใช้โลหะเป็นตัวรีดิวซ์มีมานานแล้ว แต่ต่อมานิยมทำรีดักชัน โดยใช้วิธีเพิ่มเข้าด้วยไฮโดรเจนโดยอาศัยตัวเร่งและรีดักชันใช้โลหะไฮโดรด์แทนเสียมากกว่า อย่างไรก็ตามการทำรีดักชันโดยใช้โลหะก็ยังคงใช้กันอยู่บ้าง ในปัจจุบัน โลหะที่ใช้มักเป็นพวกละหะอัลคาไล (alkali metal) เช่น โซเดียม ลิเทียม และโปตัสเซียม หรืออาจใช้แคลเซียม สังกะสี แมกนีเซียม ดีบุก และเหล็ก

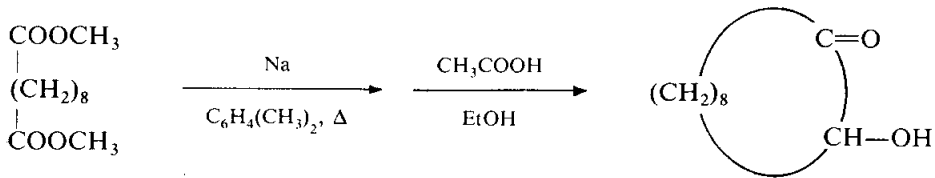
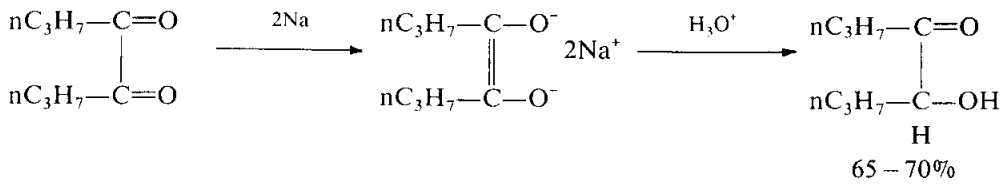
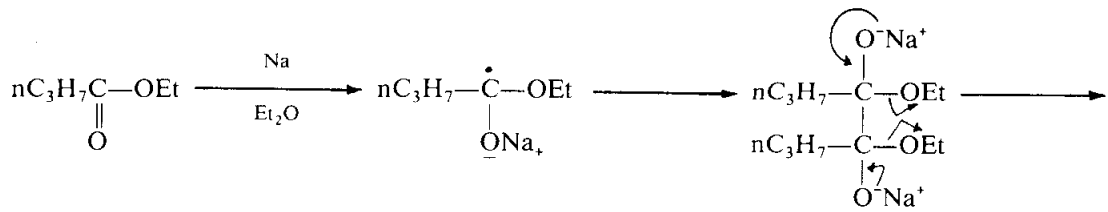
พวกละหะอัลคาไลและแคลเซียมมักใช้ในรูปของสารละลายในแอมโมเนียเหลว (จุดเดือด -33°C) หรือละลายในพวกละหะที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรืออาจละลายในสารละลายเจือจางของอีเธอร์ ฯลฯ

ถ้าใช้ในรูปสารละลายในแอมโมเนียเหลวส่วนมากมักมีตัวทำละลายร่วม (co-solvent) เช่น อีเธอร์ เตตราไฮโดรฟูแรน หรือ 1,2-ไดเมทอกซีอีเธน (1,2-dimethoxyethane) ช่วยเพิ่มการละลายของสารตั้งต้นปฏิกิริยา

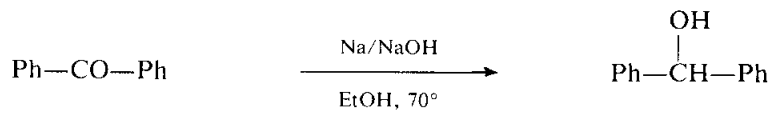
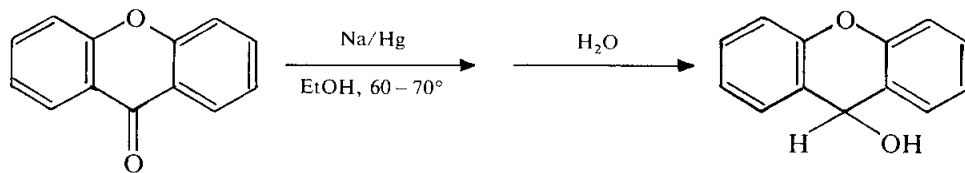
นอกจากนี้แล้ว เราอาจเติมตัวให้โปรตอนลงไปในปฏิกิริยาด้วย ในบางครั้งตัวทำละลายที่ให้โปรตอนพวกนี้อาจเป็นเอทานอล ไอโซโพรพานอล

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากโลหะให้อิเล็กตรอนแก่โมเลกุลสารอินทรีย์ ทำให้เกิดแอนไอออนเรดิคัล (anion radical) ที่มีสี่ขั้วมา ดังตัวอย่าง

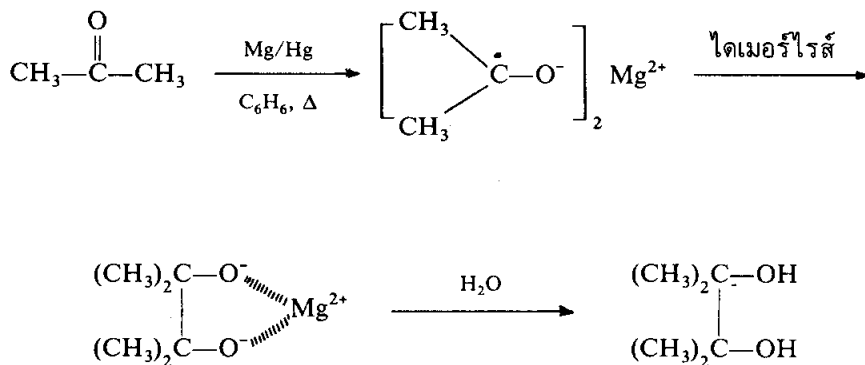




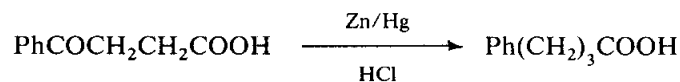
ตัวอย่างการรีดิวซ์หมู่คาร์บอนิลของคีโตนในตัวทำละลายที่ให้โปรตอนได้สารผลิตภัณฑ์พวกแอลกอฮอล์



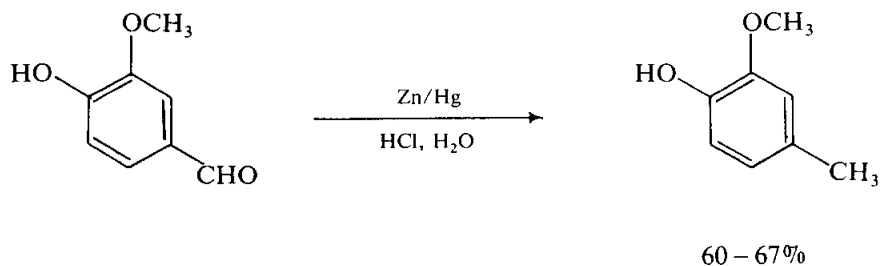
คีโตนอะจกฤทิวซ์ได้เป็นไดออลที่สมมาตรได้ เมื่อรีดิวซ์ด้วยแมกนีเซียมหรือสังกะสี หรือโลหะผสมของอะลูมิเนียมกับโลหะดังกล่าวในตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวก 1, 2-ไดออล หรือ pinacol



นอกจากนี้แล้ว หมู่คาร์บอนิลอะจกฤทิวซ์ไปเป็นหมู่เมทิลีน (methylene) ได้ เมื่อทำปฏิกิริยาด้วยสังกะสีหรือสังกะสีผสมปรอทในกรดเกลือ ปฏิกิริยานี้รู้จักกันในชื่อของ Clemmensen reduction



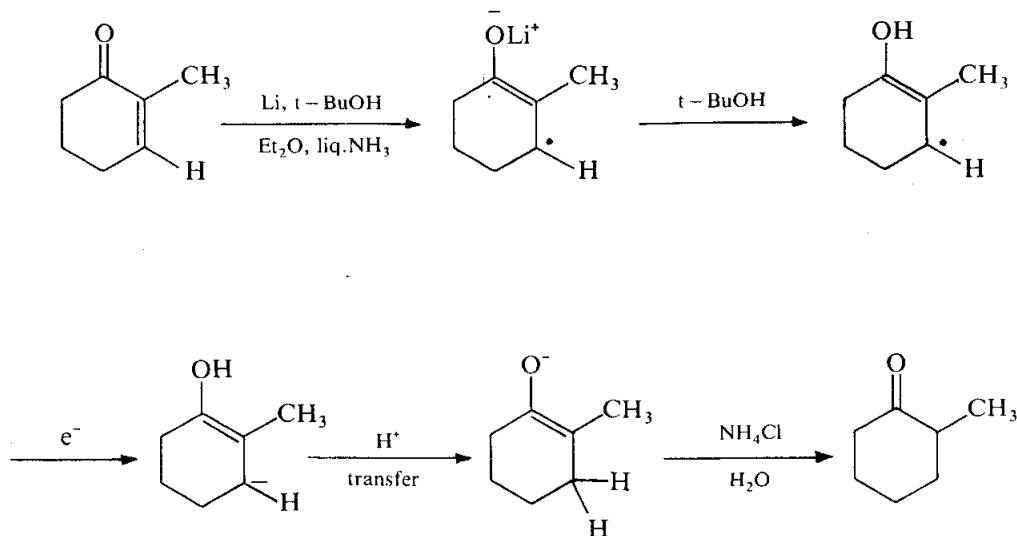
หรือ



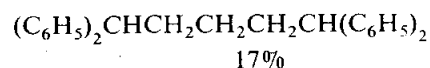
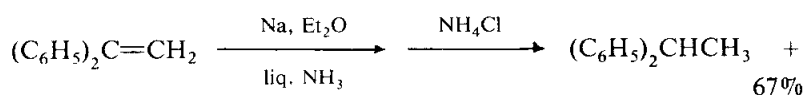
ปฏิกิริยานี้มักเกิดได้ดีในพวกอะริลคีโตน (aryl ketone) คือ คีโตนที่มีหมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตกับพันธะคู่ในตัวเอง ปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกันนี้แต่เหมาะสำหรับสารที่ไม่เสถียรในกรด เป็นปฏิกิริยาที่มีชื่อว่า Wolff-Kischner Reduction ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อ 2.2.3

2.2.2.2 วัฏจักรที่พันธะคู่และพันธะสามของคาร์บอน-คาร์บอน

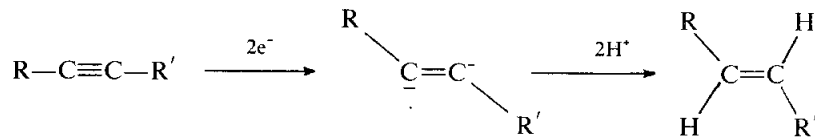
พันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลหรืออะริลถูกรีดิวซ์ได้ด้วยโลหะละลายเช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น การใช้โลหะละลายรีดิวซ์พันธะคู่ที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล พบว่าโดยทั่วไปแล้วพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนจะถูกรีดิวซ์ไปให้ได้คีโตนที่อิ่มตัว



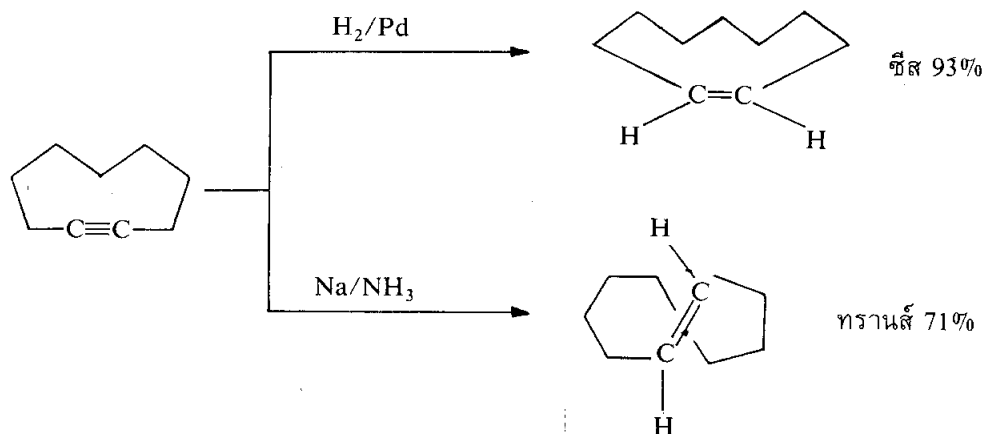
พันธะคู่ที่คอนจูเกตกับหมู่อะริลก็ถูกรีดิวซ์ได้โดยโลหะละลายเช่นเดียวกัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับว่าจะมีตัวให้โปรตอนอยู่ในปฏิกิริยามากน้อยเพียงใด ถ้ามีตัวให้โปรตอนอยู่มากพอก็จะได้อัลเคน แต่ถ้ามีไม่พอก็ได้ไคเมอร์ซึ่งเกิดจากแอนไอออนราดิคัลซึ่งเกิดขึ้นในขั้นตอนแรกทำปฏิกิริยากันเอง



ด้วยเหตุผลที่ว่าอะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ได้ดีกว่าอัลคีน ดังนั้นจึงรับอิเล็กตรอนจากโลหะได้ดีกว่าด้วย โลหะที่ใช้เป็นพวกโลหะกับเอมีน หรือโลหะกับแอมโมเนีย สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นทรานส์-อัลคีน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากเกิดผ่านไดแอนไอออนซึ่งพยายามให้ประจุลบอยู่ห่างกันให้มากที่สุด

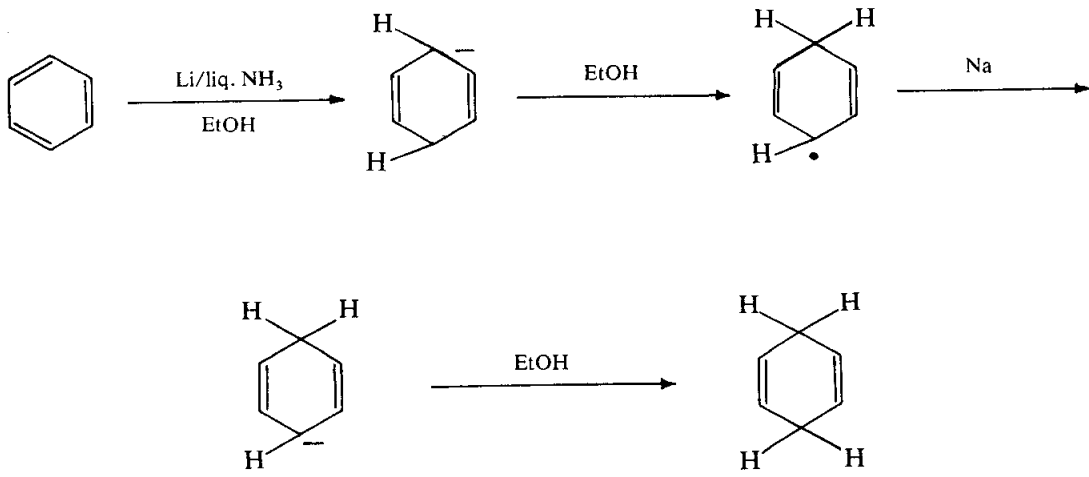


จัดได้ว่าปฏิกิริยานี้ให้ผลตรงกันข้ามกับการรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งอยู่ด้วย เพราะปฏิกิริยานั้นการเพิ่มเข้าของไฮโดรเจนเป็นแบบซิส ส่วนปฏิกิริยานี้จัดว่าเป็นการเพิ่มเข้าแบบทรานส์

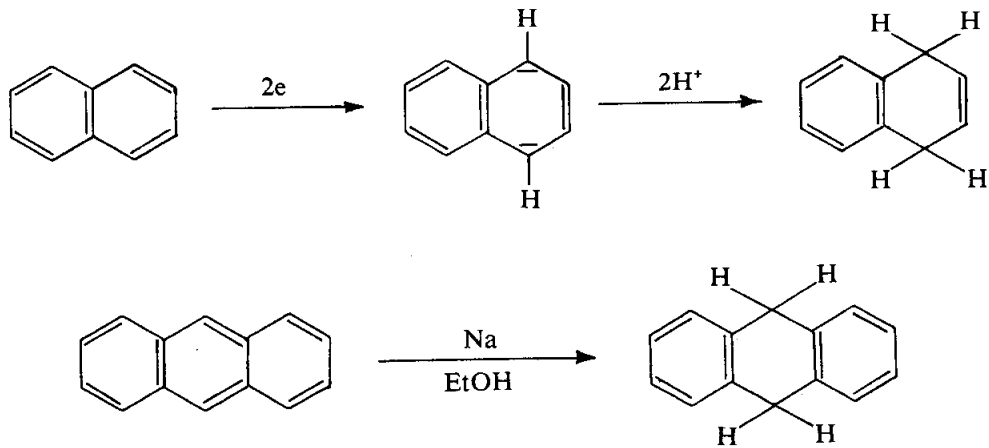


2.2.2.3 รีดักชันของสารอะโรเมติก

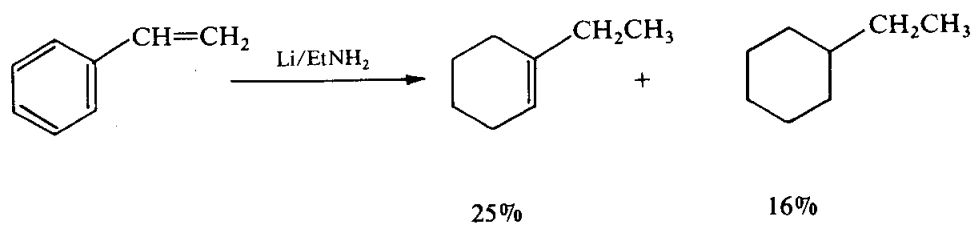
ความสามารถของโลหะละลายในการรีดิวซ์บางส่วนของวงเบนซีนนั้น นับว่าเป็นประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์เคมี เพราะทำให้ได้สารพวก 1,4 - ไดไฮโดรเบนซีน ตัวอย่างเช่น ในการรีดิวซ์เบนซีนด้วยลิเทียมและเอทานอลในแอมโมเนียเหลว ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านแอนไอออนราดิคัลซึ่งจะรับโปรตอนจากสารละลายเอทานอลทำให้เกิดราดิคัล ราดิคัลนี้จะรับอิเล็กตรอนจากโลหะเกิดเป็นคาร์เบนไอออนซึ่งรับโปรตอนจากสารละลายให้ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ 1,4 - ไดไฮโดรเบนซีน



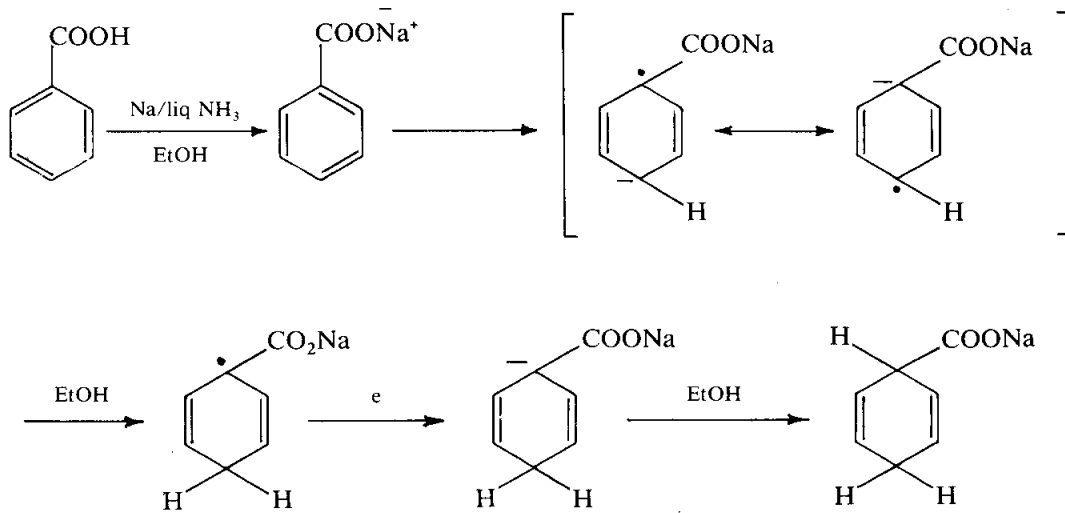
พบว่าถ้าสถานะที่ใช้ไม่รุนแรงนัก จะเกิดผ่านการเพิ่มเข้าแบบ 1,4 ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า เป็นเพราะต้องเกิดผ่านไดแอนไอออนที่พยายามแยกประจุลบให้ห่างกันมากที่สุด



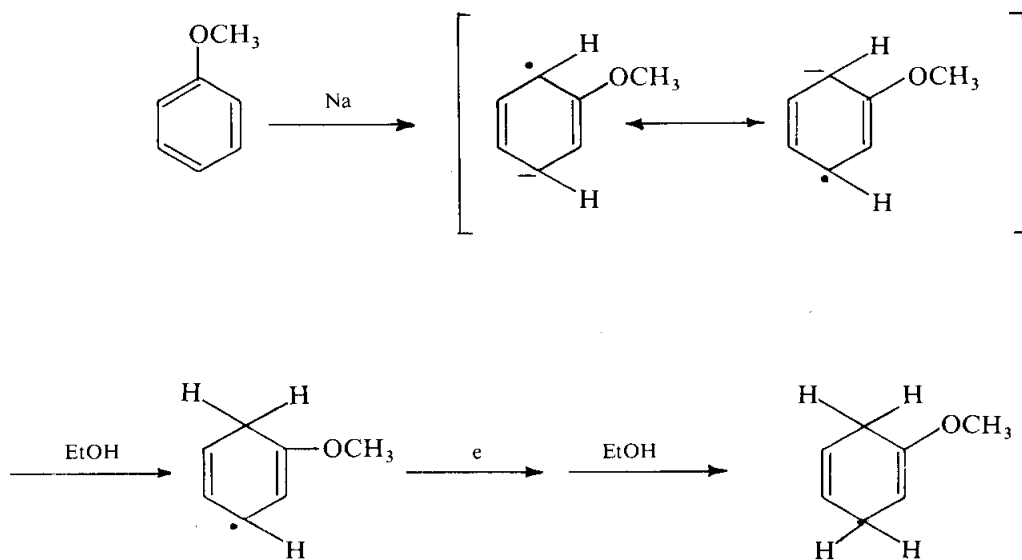
อย่างไรก็ตาม จะพบว่าบ่อยครั้งที่เราจะได้สารผสมของสารผลิตภัณฑ์หลาย ๆ อย่าง ปนมาด้วย นอกเสียจากว่าจะมีหมู่เกาะอยู่บนวงเบนซินเป็นตัวนำว่าควรจะได้ผลิตภัณฑ์ไหนเป็นสารหลัก



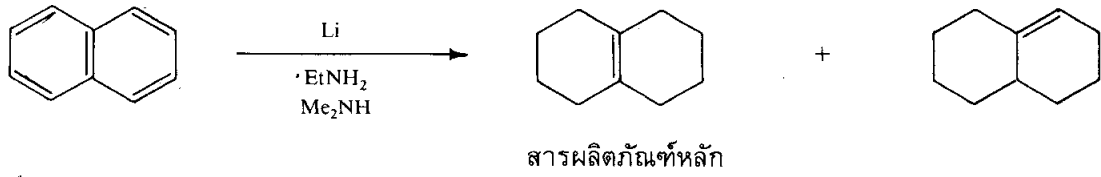
ถ้าหมู่เกาะบนวงเบนซีนเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากวงเบนซีน เช่น หมู่ $-\text{COOH}$ หรือ $-\text{Ph}$ ปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีกว่าวงเบนซีนที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนเกาะอยู่ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพวก 1, 4-ไดไฮโดรเบนซีน



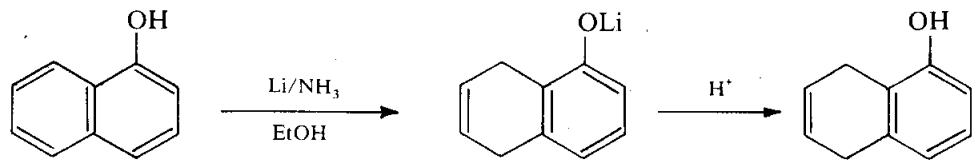
ในกรณีหมู่เกาะเป็นพวกที่ให้อิเล็กตรอนแก่วงเบนซีน สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จะเป็นพวก 2, 5-ไดไฮโดรเบนซีน ดังเช่น ในการรีดิวซ์อะนิซอล (anisole)



ปฏิกิริยารีดักชันของพันธะคู่บนวงเบนซีนเหล่านี้มีชื่อเรียกเฉพาะว่า ปฏิกิริยา Birch reduction ตัวอย่างปฏิกิริยาพวกนี้ เช่น

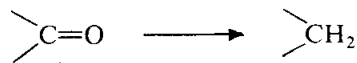


หรือ

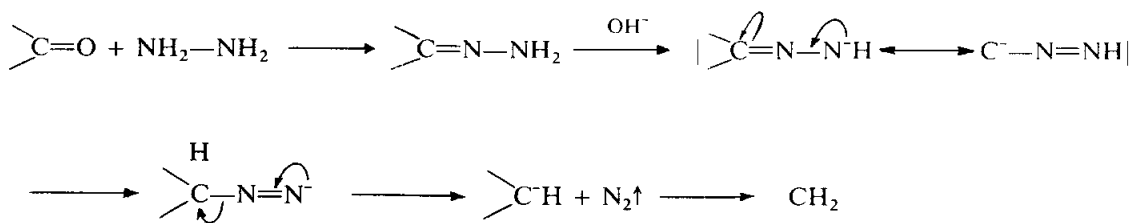


2.3 รีดักชันแบบ Wolff-Kischner

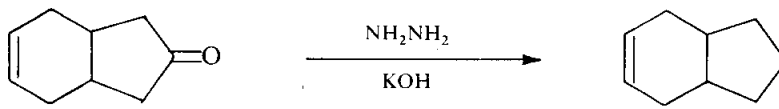
เป็นรีดักชันอีกรูปหนึ่ง ใช้ในการเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนไปเป็นหมู่เมทิลีน



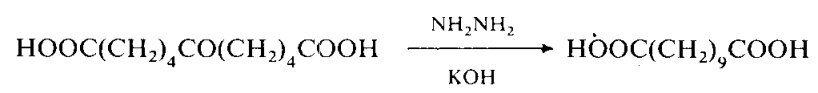
ปฏิกิริยาทำในด่างมีไฮดราซีน (hydrazine) เป็นตัวรีดิวซ์ มักทำโดยผสมสารพวกคาร์บอนิลเข้ากับไฮดราซีนในด่าง โดยมีตัวทำละลายประเภทที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาและมีจุดเดือดสูงเป็นตัวทำละลายแล้วต้มกลับเป็นเวลาหลายชั่วโมง กลไกการเกิดปฏิกิริยาคาดว่าเป็นดังนี้



ตัวอย่างปฏิกิริยาพวกนี้ เช่น

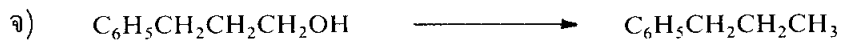
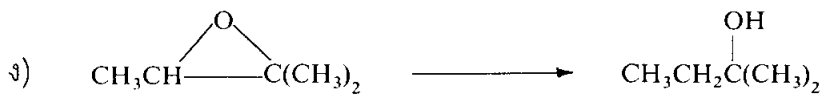
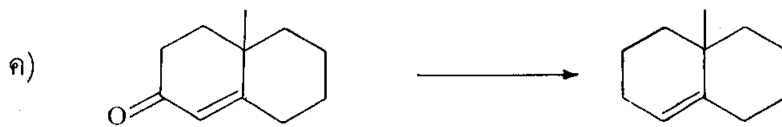
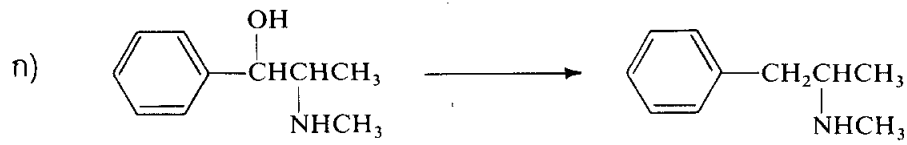


หรือ

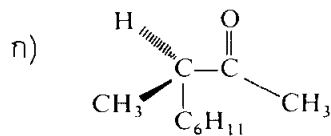


แบบฝึกหัด

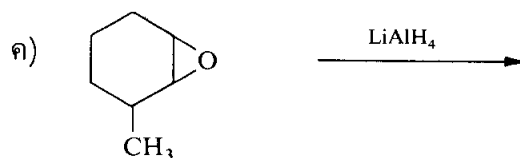
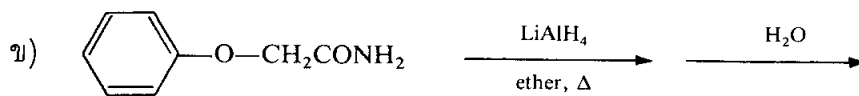
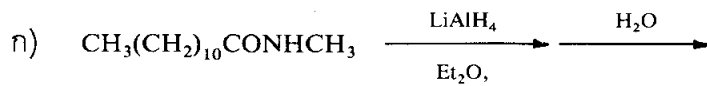
2.1 จงเขียนสภาวะที่ใช้ตัวเข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่ง ตัวทำละลาย ที่เหมาะสม ลงในสมการข้างล่างนี้



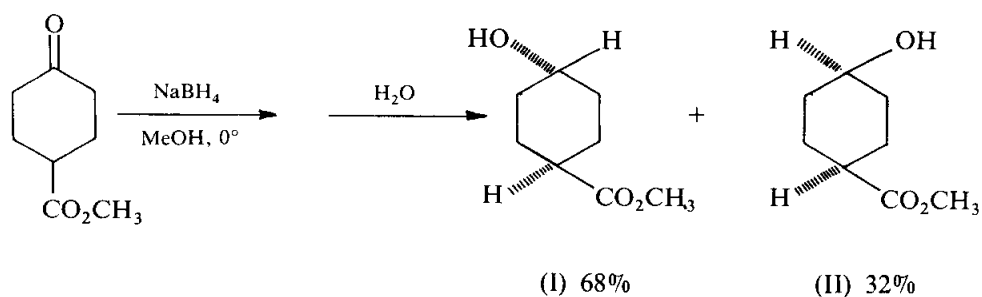
2.2 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่ควรได้เมื่อนำคีโตนที่มี asymmetry center อยู่ข้างเคียงมารีดิวซ์ด้วย $LiAlH_4$ และจงระบุว่าไดแอสเตอร์ไอโอไอโซเมอร์ไหนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก



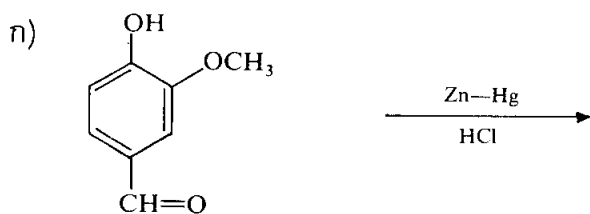
2.3 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้เมื่อทำรีดักชันของสารข้างล่างนี้

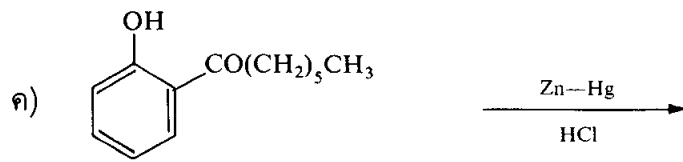
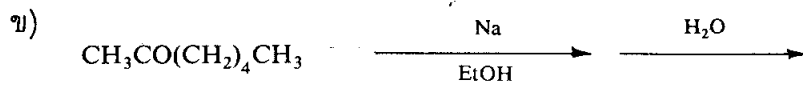


2.4 จงให้เหตุผลว่า เหตุใดเมื่อทำรีดักชันของสารข้างล่างนี้จึงได้สาร I เป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก



2.5 จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ที่ควรได้จากปฏิกิริยาในสมการข้างล่างนี้





2.6 จากปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน แล้วนำอัลคิลโบเรนที่ได้มาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในต่างของสารตั้งต้นข้างล่างนี้ จงเขียนสารผลิตภัณฑ์หลักที่ควรได้

