

บทที่ 8

สารประกอบคาร์บอนิล: แอลดีไฮด์และคีโหน

สาระสำคัญ

การศึกษาหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) ของแอลดีไฮด์และคีโหน หมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์ อยู่ปลายโซ่ ส่วนของคีโหนอยู่ภายในโซ่ หมู่คาร์บอนิลเป็นส่วนของโครงสร้างที่พบในสารหลายประเภท พนมากในธรรมชาติ เป็นหมู่พังก์ชันที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารที่มีพันธะ O-H หรือ N-H ได้ แอลดีไฮด์และคีโหนบางชนิดละลายน้ำ และบางชนิดติดไฟง่าย บทนี้กล่าวถึงการเรียกชื่อ สมบัติทางกายภาพ การเตรียมแอลดีไฮด์และคีโหนจากสารประเภทต่างๆ สมบัติเคมี ของแอลดีไฮด์และคีโหน โดยเฉพาะปฏิกิริยาการเดิมด้วยนิวคลีโอไฟล์ที่หมู่คาร์บอนิล ปฏิกิริยาที่คาร์บอนตำแหน่งแอลดีไฮด์และคีโหน เป็นต้น

จุดประสงค์การเรียนรู้

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนบทนี้แล้วนักศึกษาควรจะสามารถ

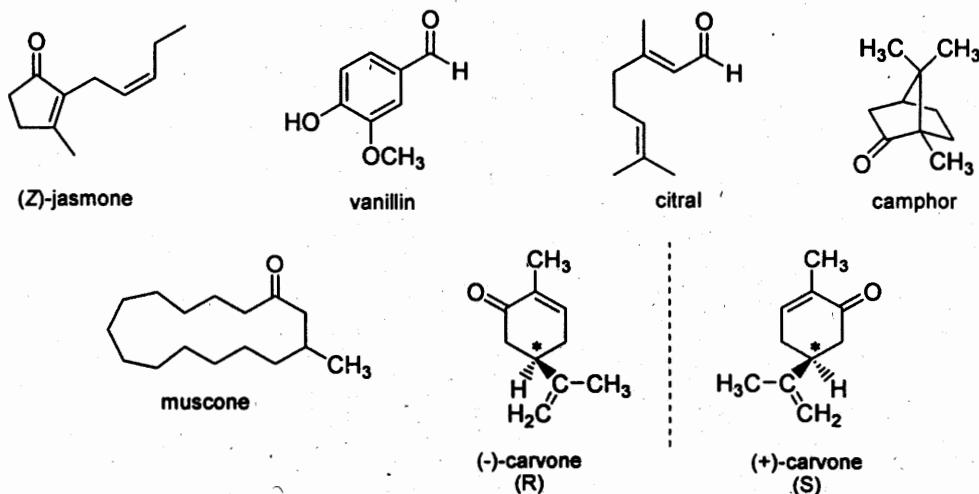
1. บอกความแตกต่างลักษณะหมู่คาร์บอนิลในแอลดีไฮด์และคีโหน และสารประกอบอื่นที่มีคาร์บอนิลในหมู่พังก์ชันได้
2. อธิบายสภาพข้าวในแอลดีไฮด์และคีโหน ระบุชนิดของแรงระหว่างโมเลกุล อธิบายผลของแรงต่อสมบัติทางกายภาพ เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพกับสารประเภทอื่นได้
3. เรียกชื่อแอลดีไฮด์และคีโหนตามระบบ เขียนสูตรโครงสร้างจากชื่อสาร กรณีที่มีหมู่พังก์ชันมากกว่า 1 ชนิด จัดลำดับความสำคัญของหมู่พังก์ชันได้
4. เขียนปฏิกิริยาการเตรียมแอลดีไฮด์และคีโหน แสดงสารประกอบที่ใช้ ทำนายผลิตผล และ/หรือสภาวะของปฏิกิริยาได้
5. จำแนกประเภทปฏิกิริยาที่เกิดกับแอลดีไฮด์และคีโหน ทำนายผลิตผลที่ได้ เปรียบเทียบความว่องไวในการเพิ่มนิวคลีโอไฟล์เข้าที่หมู่คาร์บอนิลได้
6. นำปฏิกิริยาไปใช้เตรียมสารประเภทอื่นได้

บทนำ

คาร์บอนีล เป็นหมู่ฟังก์ชันสำคัญ พบรในแอลดีไฮด์, คีโทน. และเป็นส่วนหนึ่งของหมู่ฟังก์ชันของการบวกซิลิกและอนุพันธ์ คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลของแอลดีไฮด์สร้างพันธะกับไฮโดรเจน 1 อัตราต่อ 1 อะตอม จึงอยู่ปaley โซ่ ส่วนของคีโทนเชื่อมระหว่างคาร์บอนสองอะตอม หมู่ฟังก์ชันทั้งสองจึงต่างกัน และต่างกับหมู่คาร์บอนีลที่มีในการบวกซิลิกและอนุพันธ์ทุกชนิด ลักษณะสำคัญของหมู่คาร์บอนีลคืออะตอมออกซิเจนทำให้พันธะคู่ของ C=O มีข้าว ออกซิเจนมีสภาพขั้วลบ และการบอนมีสภาพขั้วบวก ออกซิเจนจึงมีสมบัติเป็นเบสลิวอิส ส่วนการบอนมีสมบัติเป็นอิเล็กโทรไฟล์ ทำให้มีสมบัติทางเคมีอื่นตามมา เช่น สภาพการของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งอะลฟ่า และการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลิโอไฟล์ที่หมู่คาร์บอนีล เนื่องจากแอลดีไฮด์ และคีโทนมีหมู่คาร์บอนีลเช่นเดียวกัน สมบัติทางเคมีทั่วไปจึงต่างกันไม่มาก ซึ่งมีวิธีทางเคมีที่ใช้ทดสอบความแตกต่างระหว่างกันได้

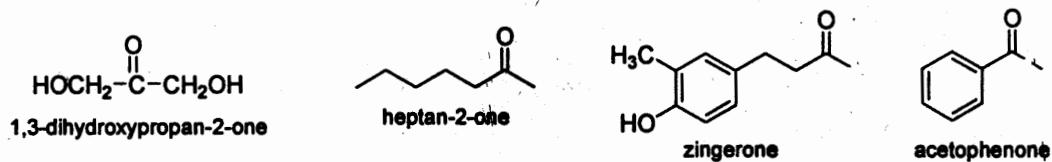
8.1 แอลดีไฮด์และคีโทนที่น่าสนใจ

แอลดีไฮด์และคีโทนพบทั่วไปในธรรมชาติตามก็มีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ออยู่ด้วย พบรได้ในจุลทรรพพืช และสัตว์ กลิ่นหอมของดอกไม้และพืชในธรรมชาติตามจากแอลดีไฮด์และคีโทน เช่น jasmone (กลิ่นมะลิ), citral จากตะไคร้, การบูร (camphor), muscone จากกวางชามด โดยทั่วไปสารธรรมชาติเป็นโมเลกุลโครงสร้าง เช่น carvone เป็นสารประเภทเทอร์พิน เป็นน้ำมันหอมระเหยที่พบในธรรมชาติ (+)-carvone ได้จากเมล็ดพืชจำพวกยี่หร่า และ (-)-carvone มีกลิ่นสะระแหง



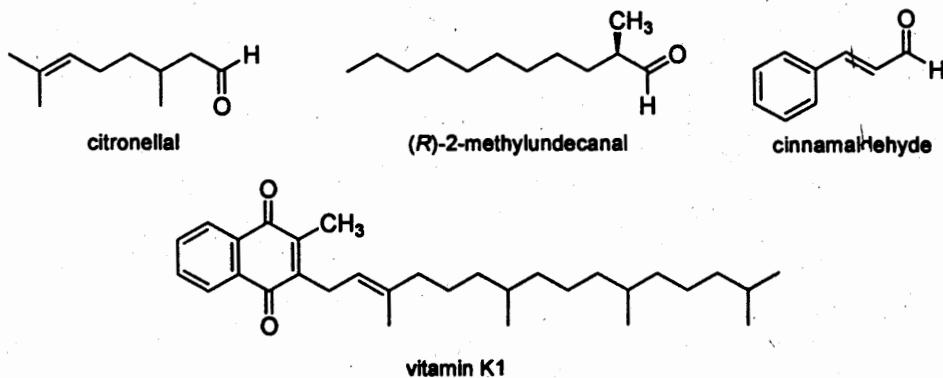
Dihydroxyacetone เป็นส่วนประกอบหลักในครีมอาบน้ำเดด ช่วยให้ผิวมีสีเข้มขึ้นซึ่งจะ
ทางลงเมื่อเซลล์ผิวนั้นหลอก; heptan-2-one พบในน้ำมันกานเพล ก็ลินผลไม้หลาวยชนิด และผลิตภัณฑ์
นน เป็นกลิ่นที่พบในเนยแข็งบางชนิดด้วย

Zingerone ส่วนประกอบที่เผ็ดและร้อนจากชิ้ง; acetophenone ใช้ทำน้ำหอมและเป็น
ตัวทำละลาย

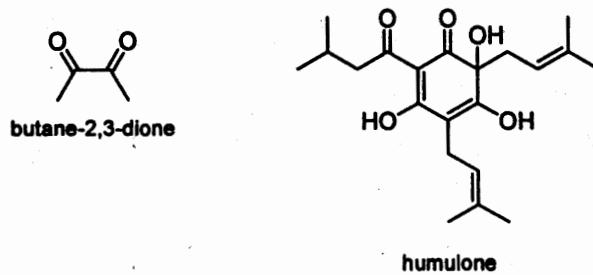


Cinnamaldehyde ได้จากเปลือกต้นอบเชย ซึ่งมีฤทธิ์ขับลม; 2-methylundecanal เป็นสาร
สังเคราะห์ที่มีกลิ่นหอมในน้ำหอม Chanel No. 5 และ citronellal มีในน้ำมันมะพร้าว ใช้เป็นสารไฮ
แมลง

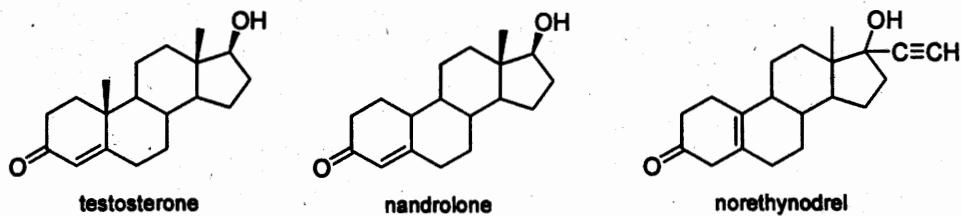
Vitamin K1 วิตามินละลายในไขมัน มีในผักใบเขียว กะหล่ำปลี ถอกกะหล่ำ ผักขม ตับ
หมู นอกจากสร้างโดยแบคทีเรียในลำไส้เล็ก เป็นส่วนสำคัญในการแข็งตัวของเลือด



Butanedione เป็นของเหลวที่ระเหยได้ มีสีเหลือง และมีกลิ่นเนย; humulone เป็นส่วน
หนึ่งในยางชوب (hop resin) เป็นของเหลวสีเหลืองจากต้นชوب ใช้แต่งรสมนในเบียร์

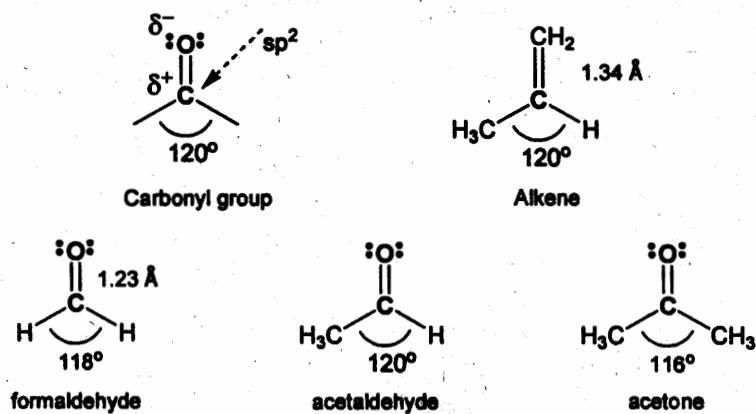


นอกจากนี้ยังพบหมู่คาร์บอนีลในสเตียรอยด์ออร์โโนน เช่น ออร์โนนเพคซายเทสโภโรน (testosterone) สารเรียกกล้ามเนื้อ nandrolone รวมทั้งในยาคุมกำเนิด norethynodrel ซึ่งเป็นอนุพันธุ์ของโพรเจสเทอโรน (progesterone)



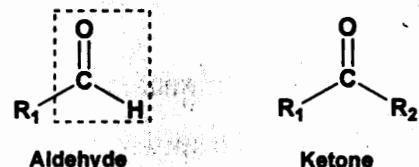
8.2 ลักษณะหมู่คาร์บอนีล

หมู่คาร์บอนีล (C=O) มีรูปทรง trigonal planar คาร์บอนใช้ออร์บิทัลชนิด sp^2 สร้างพันธะคู่กับออกซิเจน มีมุมพันธะไกล์เคียง 120° พันธะ C=O ของหมู่คาร์บอนีลคล้ายพันธะ C=C ของแอลกีน ประกอบด้วยพันธะซิกماและพันธะไพอร์ตัล 1 พันธะ แต่ความยาวพันธะสั้นกว่า แข็งแรงกว่า และสภาพข้าวสูงกว่า



หมู่คาร์บอนีลของแอลกิลไฮด์และคิโหน

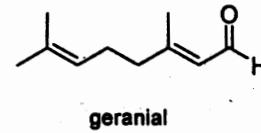
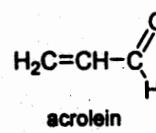
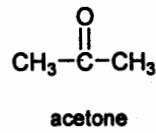
คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลมีพันธะอิกซองพันธะที่อาจเชื่อมกับไฮโดรเจนหรือคาร์บอนของหมู่แอลกิลหรือแอลกิล สำหรับแอลกิลไฮด์ค่าร์บอนจากคาร์บอนีลเชื่อมกับ H และหมู่แอลกิลหรือแอลกิล หมู่ฟังก์ชันของแอลกิลไฮด์มี 3 อะตอม เปรียบแบบย่อเป็น $-\text{CHO}$ สำหรับอนของหมู่คาร์บอนีลในคิโหนสร้างพันธะเชื่อมกับคาร์บอนของหมู่แอลกิลหรือแอลกิลทั้งสองข้าง



Aldehyde: $\text{R}_1 = \text{เมอิกิต หรือ ออริก หรือ H}$
Ketone: $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{เมอิกิต หรือ ออริก}$

8.3 การเรียกชื่อ

แอลดีไฮด์และคีโทนเหลยนนิดมีชื่อเฉพาะที่ใช้เรียกกันมาแต่เดิม เช่น



8.3.1 การเรียกแอลดีไฮด์

8.3.1.1 ชื่อสามัญ

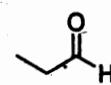
- มาจากชื่อสามัญของการบาร์บอชิลิก โดยเปลี่ยนอักษร *ic acid* จากชื่อสามัญของกรด เป็น *aldehyde* เช่น



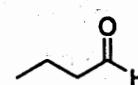
formaldehyde



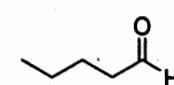
acetaldehyde



propionaldehyde



butyraldehyde



valeraldehyde

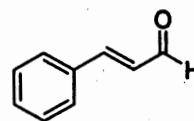
formaldehyde จาก formic acid

propionaldehyde จาก propionic acid

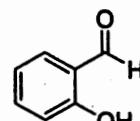
valeraldehyde จาก valeric acid

acetaldehyde จาก acetic acid

butyraldehyde จาก *n*-butyric acid

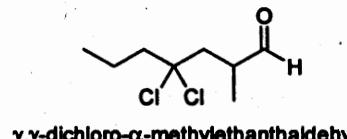
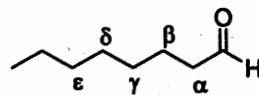


cinnamaldehyde
จาก
cinnamic acid



salicylaldehyde
จาก
salicylic acid

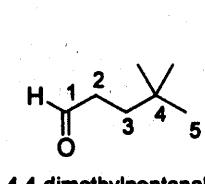
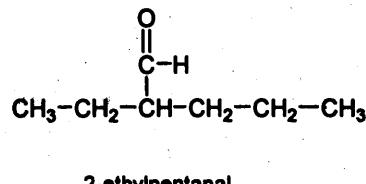
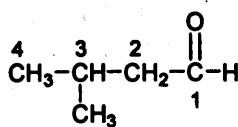
- การกำหนดตำแหน่งใช้อักษรกรีก ($\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$) เริ่มที่ carbonyl ซึ่งติดหมู่ $-\text{CHO}$ ไปตามลำดับ



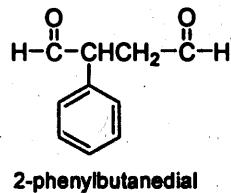
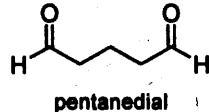
γ, γ -dichloro- α -methylethanthaldehyde

8.3.1.2 ชื่อตามระบบ IUPAC

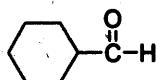
- เลือกโซนหลัก ซึ่งมีคาร์บอนตอกันยาวที่สุดและรวม carbonyl ของหมู่แอลดีไฮด์ (-CHO)
- C ของหมู่แอลดีไฮด์อยู่ปลายโซน มีตำแหน่งที่ 1 ไม่ต้องระบุในชื่อ
- อ่านชื่อโซนหลัก เป็นชื่อของชั้น 0 ก้ายชื่อเป็น alpha
- ถ้ามีหมู่แทนที่หรือโซนก็ เรียนตำแหน่งและชื่อ ไว้หน้าชื่อหลักตามลำดับอักษร



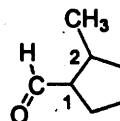
- ถ้ามีหมู่แอลดีไฮด์ 2 หมู่ เรียกตามแอลเดก.en ที่เหมะสมและลงท้ายด้วย dial เช่น



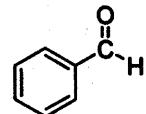
- ถ้าหมู่แอลดีไฮด์ซึ่งมีดิคิตาวน์ haven ให้อ่านชื่อวง ตามด้วย carbaldehyde คำนอง ของวงที่มีหมู่ -CHO เป็นตำแหน่งที่ 1



cyclohexanecarbaldehyde

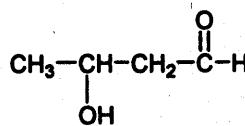


2-methylcyclopentanecarbaldehyde

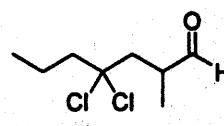


benzenecarbaldehyde
(benzaldehyde)

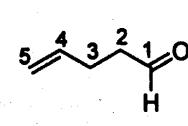
- ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันสองชนิดขึ้นไป หมู่ที่มีสำคัญมากกว่าจะถูกเรียกเป็นคำลงท้าย และ หมู่ที่สำคัญน้อยกว่าเป็นหมู่แทนที่ในรูปคำนำหน้า เช่น อะโลเจน, อิเทอร์, พันธะคู่, -OH และ C=O สำคัญน้อยกว่าแอลดีไฮด์ จึงเป็นหมู่แทนที่ในโซนหลัก สำหรับหมู่ C=O (ศีกโภณ) เรียก oxo หรือ keto



3-hydroxybutanal

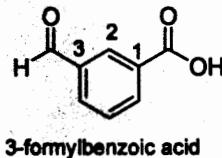


4,4-dichloro-2-methylheptanal



4-pentenal

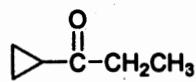
- ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันอื่นที่สำคัญมากกว่า หมู่ -CHO จะเป็นหมู่แทนที่ เรียกหมู่ *formyl*



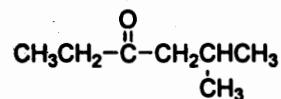
8.3.2 การเรียกคิโภน

8.3.2.1 ชื่อสามัญ

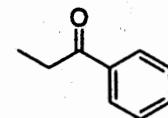
เรียกหมู่ไช่โดยการบอนทั้งสองข้างเรียงตามลำดับอักษร และต่อด้วย *ketone* ถ้าหมู่ทั้งสองเหมือนกันบอกจำนวนด้วย



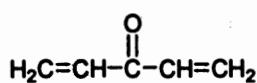
ethyl cyclopropyl ketone



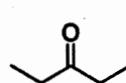
isobutyl ethyl ketone



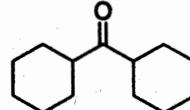
ethyl phenyl ketone



divinyl ketone



diethyl ketone

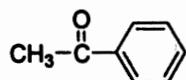


dicyclohexyl ketone

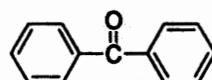
ชื่อสามัญของแอลเวย์มิติกคิโภนที่มีสูตร $R-CO-C_6H_5$ ได้จากการคิราบอนอกซิลิก ($RCOOH$ หรือ $ArCOOH$) และความตัววาย *phenone* ซึ่งมาจาก C_6H_5- หรือหมู่เพนิลในโครงสร้าง



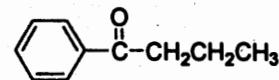
หรือ



acetophenone



benzophenone

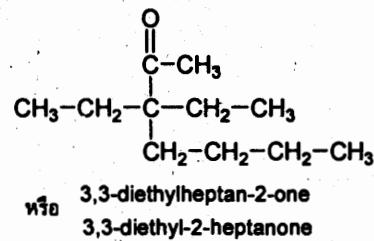
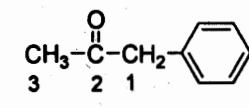
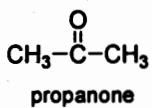


n-butyrophenone

8.3.2.2 ชื่อตามระบบ IUPAC

(1) คิโภนโซ่เปิด

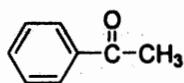
- เลือกโซ่หลัก เป็นโซ่คิราบอนต่อกันยาวที่สุดและมีหมู่คิราบอนนิล อ่านชื่อโซ่หลัก และเปลี่ยนอักษร e ท้ายชื่อเป็น one
- การกำหนดเลขตำแหน่งเริ่มจากปลายที่ใกล้หมู่คิราบอนนิล
- ถ้ามีหมู่แทนที่หรือโซ่กิ่ง เนียนตำแหน่งและชื่อหน้าชื่อหลัก ตามลำดับอักษร



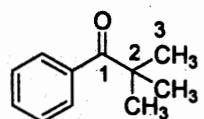
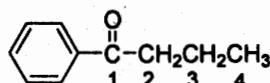
- หมู่พังก์ชัน เช่น แอโรเจน, พันธะคู่, -OH สำคัญน้อยกว่า ถ้าว่าหมู่พังก์ชันเหล่านี้ เป็นหมู่แทนที่ในโซ่อหลัก

(2) แอลกอฮอล์และคิลค์ไทน

เป็นคิลค์ไทนซึ่งมีหมู่เฟนิลสร้างพันธะกับหมู่คาร์บอนีล เรียกเป็น *phenylalkanone* โดย/ หมู่เฟนิล即是ที่ตำแหน่งที่ 1 ของโซ่อหลัก และคาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลเป็นตำแหน่งที่ 1



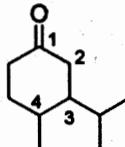
phenylethanone



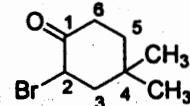
1-phenyl-2,2-dimethyl-1-propanone

(3) cyclic ketone

เป็นคิลค์ไทนซึ่งมีหมู่คาร์บอนีลอยู่ในวงแหวน คาร์บอนของหมู่คาร์บอนีลเป็นตำแหน่งที่ 1 และให้นามไปทางที่ให้หมู่แทนที่ในวงมีเลขตำแหน่งน้อยๆ



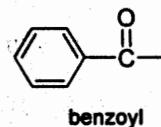
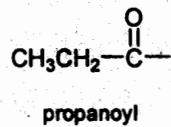
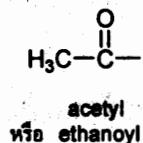
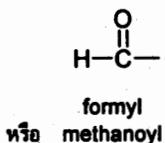
3-isopropyl-4-methylcyclohexanone

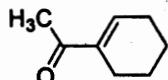


2-bromo-4,4-dimethylcyclohexanone

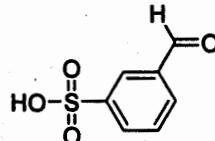
8.3.3 การเรียกหมู่เอซิล ($\text{RCO}-$ หรือ $\text{ArCO}-$)

หมู่ $\text{RCO}-$ หรือ $\text{ArCO}-$ คือหมู่ acyl การเรียกซึ่งได้จากการเปลี่ยนอักษรลงท้าย *ic* จากชื่อสามัญหรือชื่อตามระบบของกรดคาร์บอโนฟิลิก เป็น *y/* เช่น





1-acetyl-1-cyclohexene

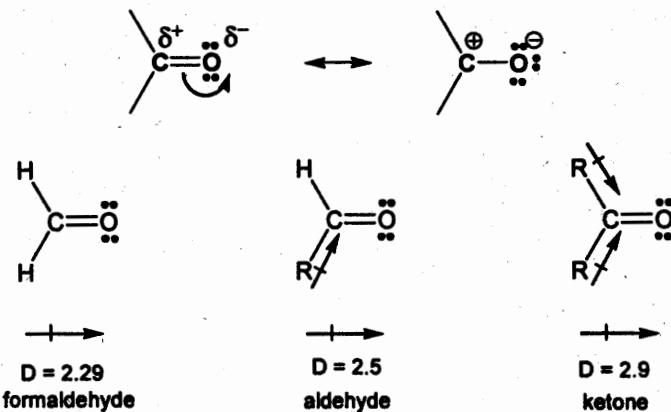


3-formylbenzenesulfonic acid

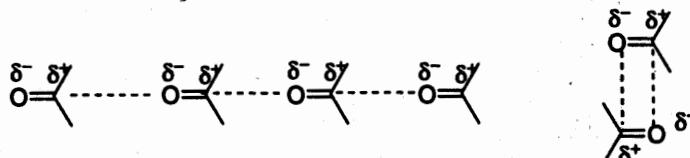
8.4 สมบัติทางกายภาพ

8.4.1 แรงระหว่างโมเลกุลของแอลดีไฮด์และค์โทน

หมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่พังก์ชันที่มีข้าวเนื่องจาก O มีสภาพไฟฟ้าลบมากกว่า C และค์โทน มีหมู่ R ซึ่งให้อิเล็กตรอน 2 หมู่ จึงทำให้มีไดโพลโมเมนต์มากกว่าแอลดีไฮด์



แรงระหว่างโมเลกุลของแอลดีไฮด์และค์โทนเป็นแรงระหว่างไดโพล ซึ่งแข็งแรงกว่าแรงระหว่างโมเลกุลของแอลเคน ทั้งแอลดีไฮด์และค์โทนไม่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

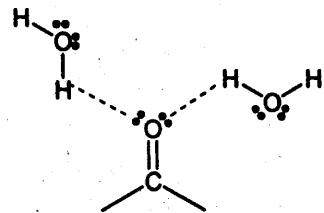


8.4.2 สถานะ: จุดเดือด-จุดหลอมเหลว

ฟอร์มาลดีไฮด์เป็นแอลดีไฮด์เล็กที่สุด เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง แอลดีไฮด์และค์โทนอื่น ทั่วไปมีสถานะเป็นของเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับสารที่มีมวลโมเลกุลเท่าๆ กัน แอลดีไฮด์และค์โทนจะมีจุดเดือด-จุดหลอมเหลวสูงกว่าสารไม่มีข้าว เช่น แอลเคน หรืออีเทอร์ และมีจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์

8.4.3 การละลายน้ำ

หมู่คาร์บอนิลเกิดพันธะไฮดروเจนกับน้ำได้ แอลดีไฮด์และค์โทนที่มีคาร์บอนน้อยๆ เช่น acetaldehyde และ acetone เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ แอลดีไฮด์และค์โทนทั่วไปเกิดพันธะไฮดروเจนกับน้ำได้ไม่เท่าแอลกอฮอล์ จึงละลายน้ำน้อยกว่าแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างคล้ายกัน



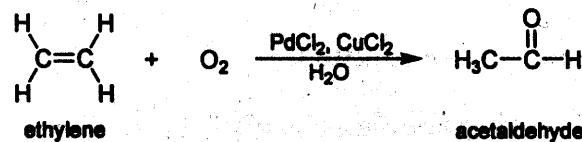
ตารางที่ 8.1 ค่าคงที่ทางกายภาพของแอลดีไฮด์ ค์โทน และสารอื่นที่ นน.ไม่เลกลิกกัน

สารประกอบ	สูตรโครงสร้าง	นน.ไม่เลกลิก	ประเภทสาร	bp (°C)	การละลายน้ำ
Butane		58	แอลเคน	0	ไม่ละลาย
Ethyl methyl ether		60	อีเทอร์	7.6	ละลาย
Propanal		58	แอลดีไฮด์	49	ค่อนข้าง
Propan-2-one		58	ค์โทน	56.1	∞
Propan-1-ol		60	แอลกอฮอล์	97	∞

8.5 การเตรียมแอลดีไฮด์และค์โทน

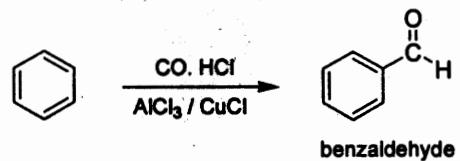
8.5.1 การเตรียมในอุตสาหกรรม

8.5.1.1 อะซีทิกดีไฮด์ เตรียมโดย Wacker process โดยออกซิไดส์ເອກີລິນ ด้วยออกซิเจนในน้ำ ณ PdCl_2 และ CuCl_2 เป็นตัวเร่ง



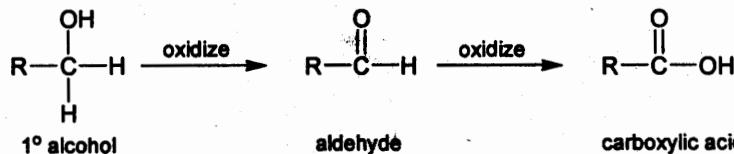
8.5.1.2 อะซีโทນ เป็นผลพลอยได้จากการเตรียมพีโนลจาก cumene ในอุตสาหกรรม (หัวข้อ 6.7.1.1)

8.5.1.3 Benzaldehyde เตรียมจากเบนซินโดยปฏิกิริยา Gattermann-Koch reaction
ซึ่งใช้ CO กับกรด HCl โดยมี AlCl_3 เป็นตัวเร่ง คล้ายปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation



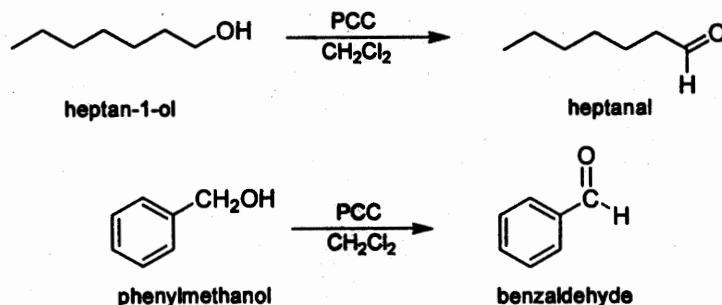
8.5.2 เตรียมโดยการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ (หัวข้อ 6.6.1.5)

8.5.2.1 เตรียมแอลกอฮอล์โดยการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ปัจุบัน



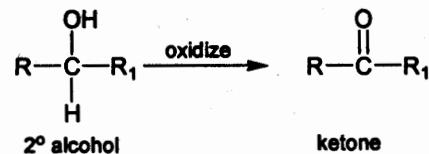
การออกซิไดส์ 1° แอลกอฮอล์เป็นแอลกอฮอล์โดยไม่ถูกออกซิไดส์ต่อให้การดำเนินการนี้
ลิกใช้ PCC หรือ PDC ในด้วหلامลายที่ปราศจากน้ำ เช่น CH_2Cl_2

ตัวอย่างปฏิกิริยา

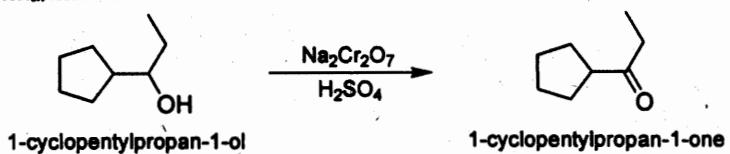


8.5.2.2 เตรียมคีโทן โดยการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ทุกชนิด

ใช้ PCC หรือ PDC สารออกซิไดส์อื่น เช่น Cr(VI) oxide หรือ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ หรือ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
ใน H_2SO_4

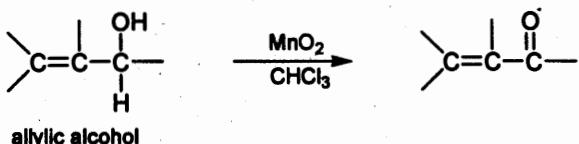


ตัวอย่างปฏิกิริยา

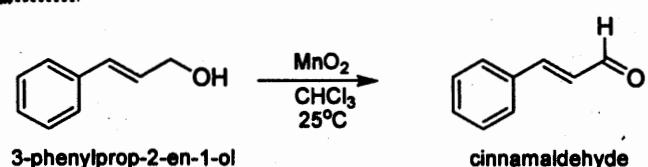


8.5.3 เตรียมโดยการออกซิไดส์ allylic alcohol

ปฏิกิริยานี้ไม่เกิดกับแอลกอฮอล์ทั่วไป เป็นการออกซิไดส์ด้วย MnO_2 ซึ่งเตรียมขึ้นใหม่ ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น $CHCl_3$, THF, ไดเอทิลอะทอเร็ค และอะซีโทอน ให้แอลดีไฮด์ หรือคิโนนที่ยังคงมีพันธะคู่อยู่เช่นเดิม

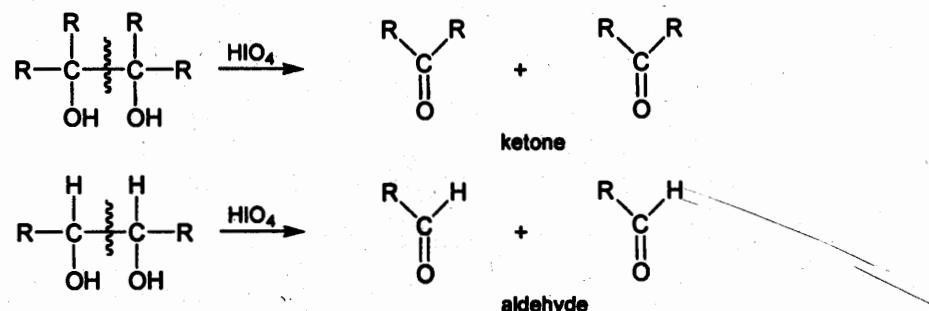


ตัวอย่างปฏิกิริยา

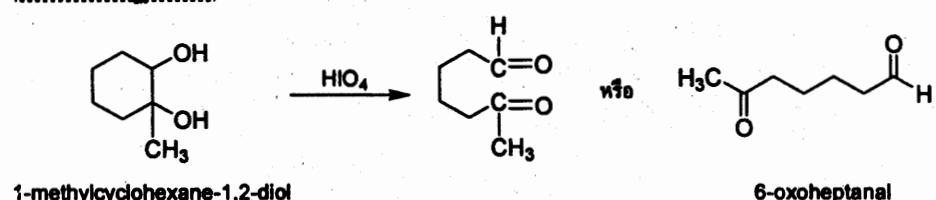


8.5.4 เตรียมโดยการออกซิไดส์ไกลคอล

เป็นการออกซิไดส์ 1,2-glycol หรือ vicinal diols ด้วยกรดเพอร์碘ิค (periodic acid; HIO_4) พันธะ C-C แตกหักให้หมุนการบอนีล



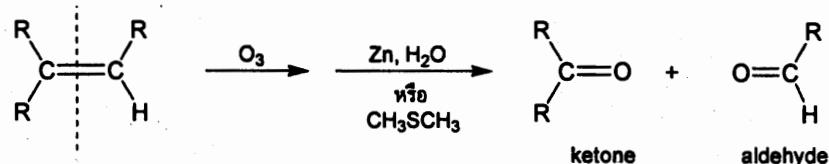
ตัวอย่างปฏิกิริยา



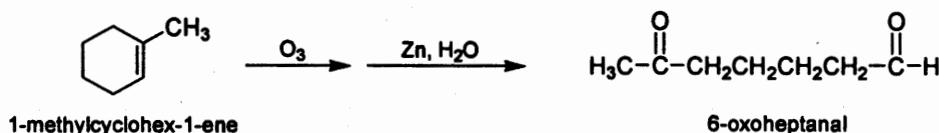
8.5.5 เตรียมจากแอลคีนโดยปฏิกิริยาการแตกหักพันธะคู่ด้วยโอโซน

เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเท้ยพันธะชิกมาและพันธะไฟ ขั้นแรกเป็นปฏิกิริยากับ O_3 ได้ไอโซในด์ ตามด้วยการรีดิวส์โดย Zn ใน H_2O หรือกรด acetic หรือรีดิวส์ด้วย $(CH_3)_2S$ ให้แอลดีไฮด์หรือค์โทน ขึ้นกับการแทนที่ที่ carbонบนแต่ละด้านของพันธะคู่ (หัวข้อ 3.7.9.3)

- carbonyl บนของพันธะคู่ที่ไม่มีการแทนที่ ($=CH_2$) ให้ formaldehyde
- carbonyl บนของพันธะคู่ที่มีการแทนที่ 1 หมู่ ให้แอลดีไฮด์
- carbonyl บนของพันธะคู่ที่มีการแทนที่ 2 หมู่ ให้ค์โทน

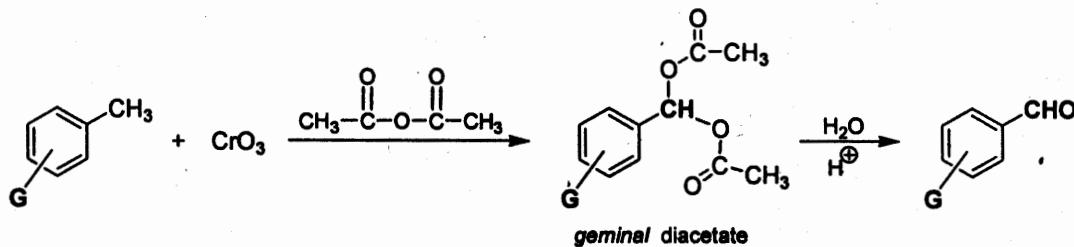


ตัวอย่างปฏิกิริยา

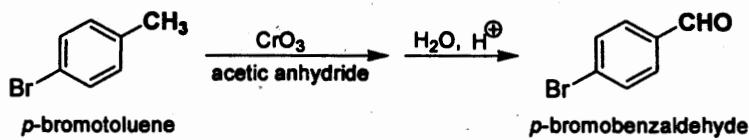


8.5.6 เตรียมแอลดีไฮด์โดยการออกซิไดส์เมทิลเบนซิน

เตรียมโดยการออกซิไดส์หมู่เมทิลที่วงแอลดีไฮดิกด้วย CrO_3 และอะซีติกแอนไฮไดร์ดไดเอสเทอร์ geminal diacetate ซึ่งเมื่อถูกไฮโดรเจนไรล์จะได้หมู่แอลดีไฮด์



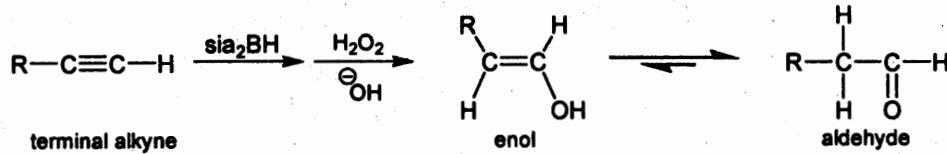
ตัวอย่างปฏิกิริยา



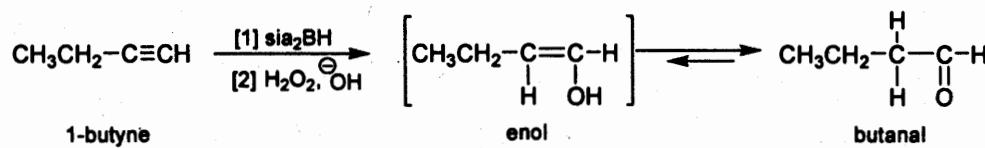
8.5.7 เตรียมจากแอลไคน์โดยปฏิกิริยาการเติม

8.5.7.1 เตรียมแอลดีไฮด์ จากแอลไคน์ซึ่งมีพันธะสามที่ปลายโซช (หัวข้อ 3.8.2.5)

โดยทำปฏิกิริยา hydroboration-oxidation กับแอลคิโนเรน (เช่น disiamylborane หรือ dicyclohexylborane) ต่อกาเมื่อออกซิไดส์ด้วย H_2O_2 ในเบส ได้ enol (คล้ายการเพิ่มน้ำที่ไม่เป็นแบบนาร์ค็อกนิค็อกฟ) ซึ่งเกิด tautomerism ได้แอลดีไฮด์

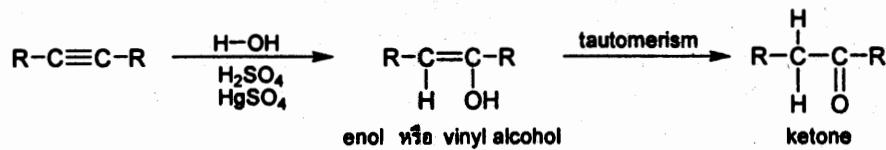


ตัวอย่างปฏิกิริยา

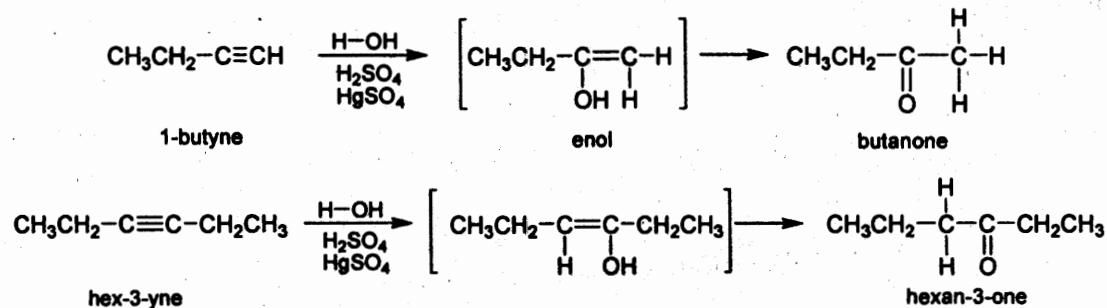


8.5.7.2 เตรียมค์โගน (หัวข้อ 3.8.2.4)

เป็นปฏิกิริยาเพิ่มน้ำโดยมี H_2SO_4 และ $HgSO_4$ เป็นตัวเร่ง ผลปฏิกิริยาเป็นแบบนาร์ค็อกนิค็อกฟได้ enol เมื่อเกิด tautomerism จะให้ค์โగน แอลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ปลายโซชให้ methyl ketone และไคน์อื่นให้ผลเป็นค์โగนต่างๆ รีบกับโครงสร้างของแอลไคน์



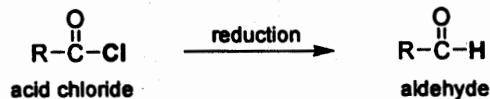
ตัวอย่างปฏิกิริยา



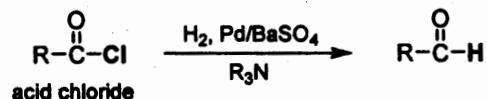
8.5.8 เตรียมจาก酰ชิคคลอไรค์

8.5.8.1 เตรียม酰คลอไรค์โดยปฏิกิริยารีดักชัน

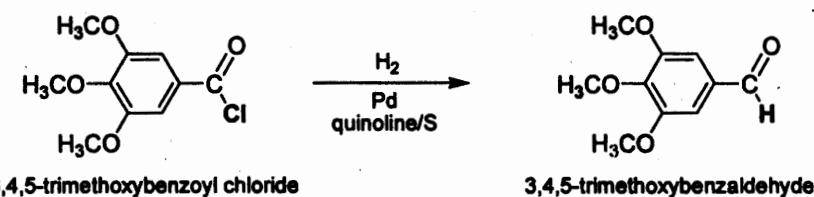
เตรียมได้ทั้ง酰ิพติก และ酰โรมติก酰คลอไรค์ โดยการรีดิวส์ด้วยวิธีของ Rosenmund หรือใช้สารรีดิวส์ก็ได้



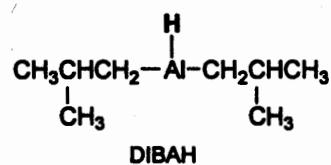
(1) ปฏิกิริยา Rosenmund reduction¹ เป็นการรีดิวส์酰ชิคคลอไรค์เป็น酰คลอไรค์ ด้วยไฮโดรเจนและโลหะตัวเร่ง Pd มีซัลเฟอร์ (S) หรือแบมเรย์มัลติเพ็ท (BaSO_4) เพื่อหน่วงการเร่งปฏิกิริยา ไม่เช่นนั้นจะไวนากไปจนได้เป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ



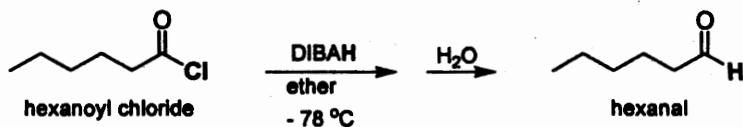
ตัวอย่างปฏิกิริยา



(2) โดยใช้สารรีดิวส์ เช่น DIBAH (diisobutylaluminum hydride) หรือ tri-*t*-butoxy aluminum hydride: $\text{LiAlH}(\text{O-}\text{t-Bu})_3$



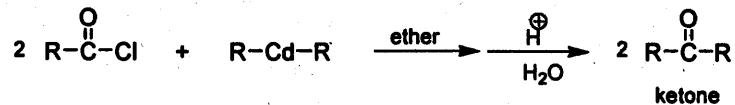
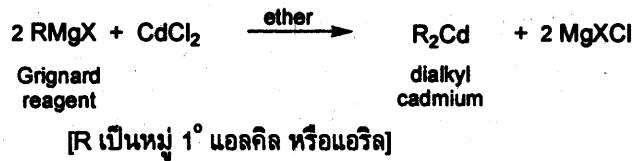
ตัวอย่างปฏิกิริยา



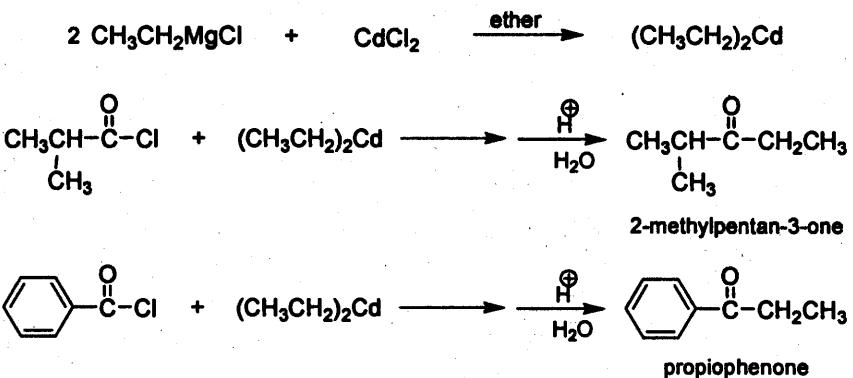
¹ ปฏิกิริยานี้ได้รือตาม Karl Wilhelm Rosenmund (คศ.1884-1965) งานวิจัยที่เกี่ยวกับปฏิกิริยานี้พิมพ์ครั้งแรกใน Ber. Dtsch. Chem. Ges., 51, 591 (1918)

8.5.8.2 เตรียมคีโทן การเตรียมคีโทนจากแอนซิคลอไรด์ทำได้หลายวิธี ดังนี้

(1) เตรียมจากแอนซิคลอไรด์และอร์แกโนแคดเมียม ออร์แกโนแคดเมียม (R_2Cd) เตรียมจากกรีญาร์เรอเจนต์ กับแคดเมียมคลอไรด์ ($CdCl_2$) เมื่อทำปฏิกิริยากับแอนซิคลอไรด์ ได้คีโทนใช้เตรียมได้ทั้งแอลไฟติก และแอนโรมติกคีโทน

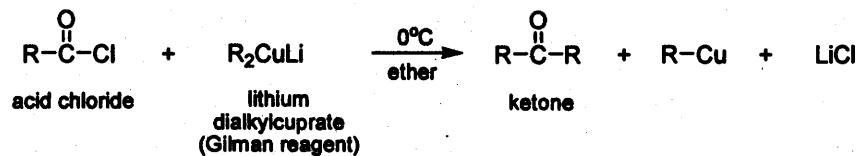


ตัวอย่างปฏิกิริยา

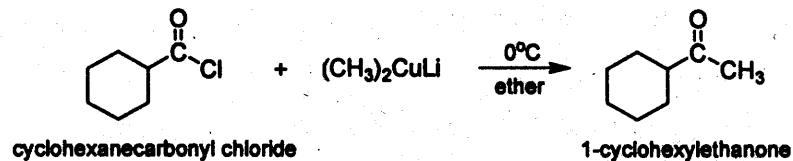


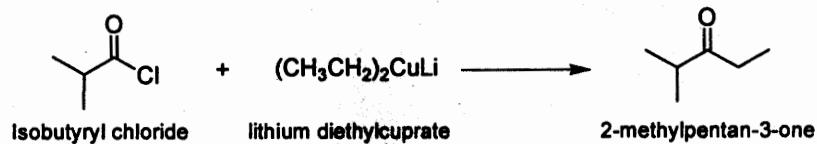
(2) เตรียมจากแอนซิคลอไรด์ และกิลมานเรอเจนต์

กิลมานเรอเจนต์ (Gilman reagent) หรือ R_2CuLi (หัวข้อ 2.7.2.2) ทำปฏิกิริยากับแอนซิคลอไรด์ให้คีโทน



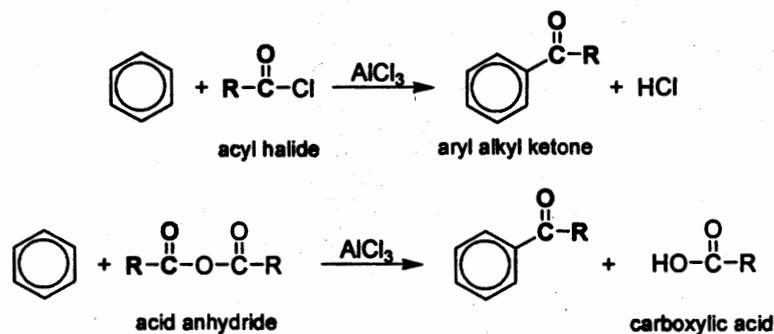
ตัวอย่างปฏิกิริยา





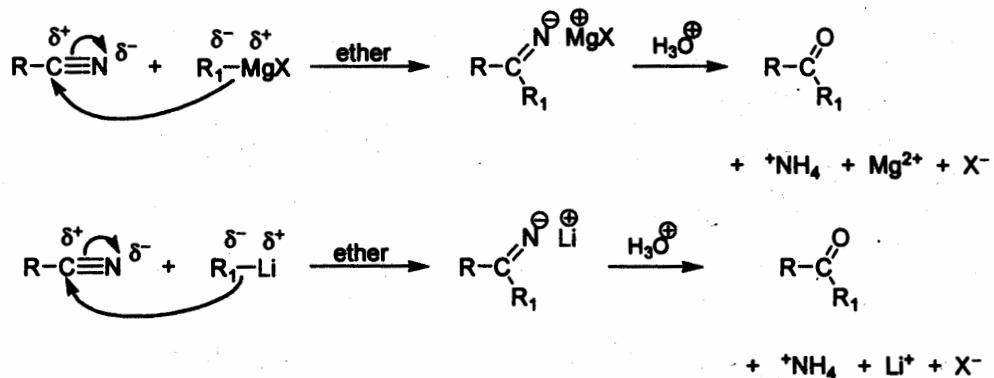
(3) เตรียมแอลโรมีติก์โทนโดยปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation (หัวข้อ 4.6.6)

เป็นการแทรกที่ด้วยหมู่เอชิลที่ว่างแอลโรมีติก โดยใช้ออนุพันธ์ของกรดคาร์บอชิลิก เช่น แอดิคคลอไรต์ หรือแอดิคแอนไฮไดรค์

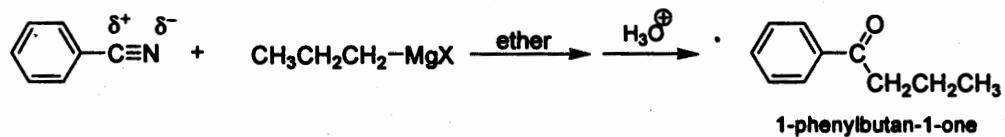


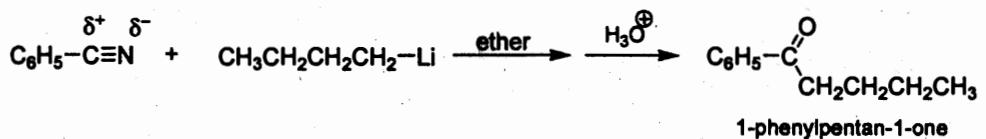
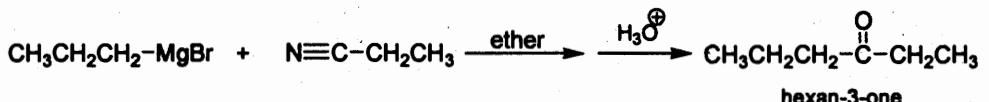
8.5.9 เตรียมคิโนนจากสารประกอบในไทรล์

สารประกอบในไทรล์ (nitrile) ทั้ง $R-C\equiv N$ และ $Ar-C\equiv N$ ทำปฏิกิริยากับกรีฑาร์เรอเจนต์หรือออร์แกโนลิตเทียน ได้เกลือแมgnีเซียมหรอลิตเทียน เมื่อถูกไฮโดร ilaสจะได้คิโนน การไฮโดร ilaสทำให้สารประกอบโลหะอินทรีย์ลายด้า จึงไม่มีคิโนนและสารโลหะอินทรีย์อยู่ด้วยกัน

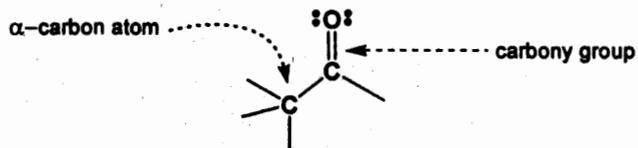


ตัวอย่างปฏิกิริยา





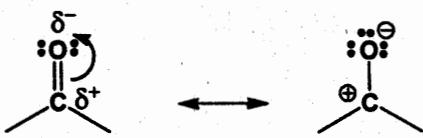
8.6 ปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคิโหน



ปฏิกิริยามี 2 ประเภท คือ **ปฏิกิริยาที่หมุนคาร์บอนิล** ได้แก่ ปฏิกิริยากับกรด ปฏิกิริยาการเดิม ปฏิกิริยาตัดกัชันและออกซิเดชัน และปฏิกิริยาที่คาร์บอนดำแห่งแอลดีไฮด์ ซึ่งได้แก่ปฏิกิริยาของ enolate anion (เช่น aldol condensation) และการแทนที่คาร์บอนดำแห่งแอลดีไฮด์

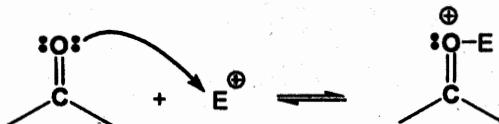
8.7 ปฏิกิริยาที่หมุนคาร์บอนิล

หมุนคาร์บอนิลเป็นหมุนพังก์ชันที่มีข้า อะตอมออกซิเจนมีสภาพข้าวับลงจึงทำปฏิกิริยากับกรดและอิเล็กโตรไฟล์ ส่วนคาร์บอนมีสภาพข้าววกทำปฏิกิริยากับเบสลิวอิสและนิวคลีโอไฟล์ได้



8.7.1 ปฏิกิริยากับกรด

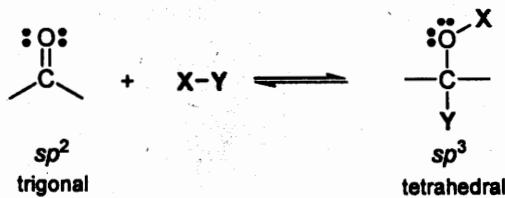
ออกซิเจนของหมุนคาร์บอนิลมีสมบัติเป็นเบสอ่อน สามารถให้คู่อิเล็กตรอนกับกรดตามนิยามของเบรินสเตด และกรดแบบลิวอิสได้



ตัวอย่าง ปฏิกิริยากับกรดตามนิยามของเบรินสเตด



8.7.2 ปฏิกิริยาการเติมที่หมุนเวียนอนิล



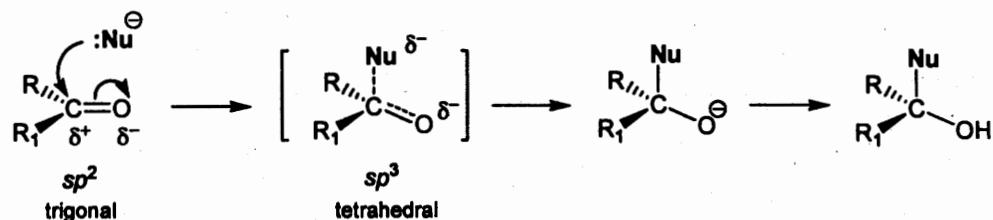
ปฏิกิริยาการเติมด้วยนิวคลีโอไฟล์เกิดได้ทั้งในสภาวะเป็นกลางหรือเป็นเบส และในสภาวะเป็นกรด เมื่อเกิดพันธะใหม่รูปทรงคาร์บอนที่หมุนเวียนอนิลเปลี่ยนจาก sp^2 เป็นแบบ sp^3

ตารางที่ 8.2 ตัวอย่างนิวคลีโอไฟล์ที่ทำปฏิกิริยาการเติมที่หมุนเวียนอนิลของแอลดีไฮด์และคิโหน

นิวคลีโอไฟล์ที่มีประจุลบ	นิวคลีโอไฟล์ที่เป็นกลาง
HO^- (hydroxide ion)	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$
RO^- (alkoxide ion)	$\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$
H^- (hydride ion, จาก LiAlH_4 หรือ NaBH_4)	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$
R_3C^- (carbanion)	$\ddot{\text{R}}\text{NH}_2$
$\text{N}\equiv\text{C}^-$ (cyanide ion)	
RMgX, RLi	

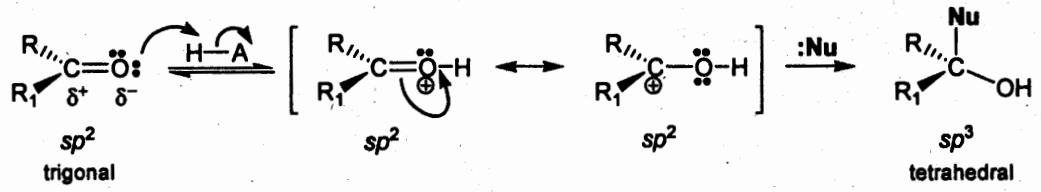
8.7.2.1 ปฏิกิริยาที่เป็นกลางหรือเป็นเบส

นิวคลีโอไฟล์ที่แรงหรือมีประจุลบ เช่น HO^- , CN^- , และ H^- เข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนของหมุนเวียนอนิลได้โดยตรง ทำให้รูปทรงคาร์บอนที่หมุนเวียนอนิลเปลี่ยนเป็นเตตราหีดราอน



8.7.2.2 ปฏิกิริยาที่เป็นกรด

ในสภาวะที่เป็นกรด โปรดอนจากกรดทำให้คาร์บอนของหมุนเวียนอนิลมีสภาพขาดอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น จึงໄວต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อนหรือเป็นกลาง เช่น น้ำแอลกอฮอล์ มากขึ้น



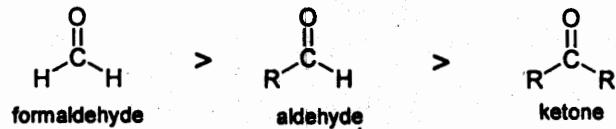
8.7.2.3 ความว่องไวต่อปฏิกิริยาและปัจจัยที่เกี่ยวข้อง

การเดิมด้วยนิวเคลียไฟล์ที่หมุนเวียนบนเนินของแอลดีไฮด์และค์โทน มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเบรี่ยนเทียนกันได้ดังนี้

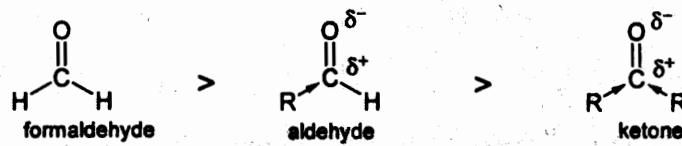
- แอลดีไฮด์ว่องไวมากกว่าค์โทน
- แอลดีไฮด์และค์โทนที่เกะกะน้อย ว่องไวมากกว่าพวกที่มีความเกะกะมาก
- ไซคลิกค์โทน ว่องไวมากกว่าค์โทนที่เป็นโซ่อิเล็กตรอน
- แอลิฟติกแอลดีไฮด์-ค์โทน ว่องไวมากกว่าแอลดีไฮด์-ค์โทน

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่ด้วยปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับความแอัด (steric effects) และการกระจายอิเล็กตรอน (electronic effects) ตรงบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ดังนี้

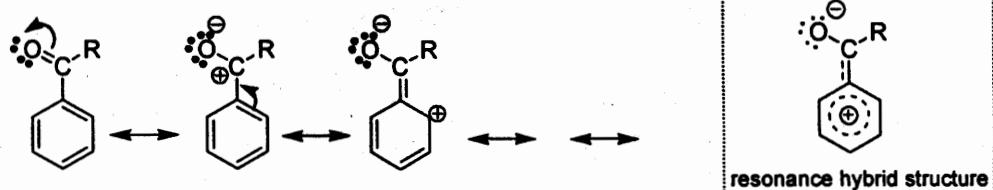
เมื่อนิวเคลียไฟล์เข้าหากกันที่คาร์บอนของหมุนเวียนบนเนิน คาร์บอนจะเปลี่ยนจาก sp^2 เป็น sp^3 ดันหมุนเวียนหัวลงด้านของหมุนเวียนเข้าใกล้กัน บุบพันระลอกลง หมุนแอลกิลขนาดใหญ่และแอัดมากกว่าหมุนขนาดเล็กหรือไซโตรเจน จึงบันทึกการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวเคลียไฟล์ แอลดีไฮด์จึงว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า



คาร์บอนของหมุนเวียนบนเนินมีสภาพขั้นกลาง และหมุนแอลกิลจัดเป็นหมุนให้อิเล็กตรอนเล็กน้อย ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของหมุนเวียนบนเนินมีความเป็นกลางและมีสมบัติเป็นอิเล็กโตรไฟล์น้อยลง นิวเคลียไฟล์จึงเข้าทำปฏิกิริยายากขึ้น



หมู่ C=O ของออโรเมติกแอลดีไฮด์และออโรเมติกคิโนนเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจึงเคลื่อนจากวงเร้นชีนมาอยัง carbonyl ของหมู่ C=O ทำให้ความเป็นนาวากที่ carbonyl ลดลง นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาหากัน ออโรเมติกแอลดีไฮด์และออโรเมติกคิโนนจึงไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าพวกแอลิฟติก



8.7.2.4 ลักษณะปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการเดิมที่หมู่ carbonyl แบ่งเป็นการเดิมที่หมู่ carbonyl บนนิลแบบปกติ และปฏิกิริยาการเดิมที่ตามด้วยการจัด

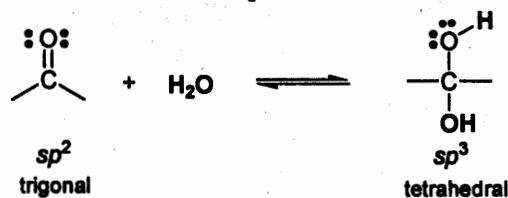
ปฏิกิริยาการเดิมที่หมู่ carbonyl บนนิลแบบปกติ

ให้ผลปฏิกิริยาที่เสถียร คาร์บอนของหมู่ carbonyl เปลี่ยนจาก sp^2 เป็น sp^3 และรูปทรงเป็นแบบเดคราเซอรอน

(1) ปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำ

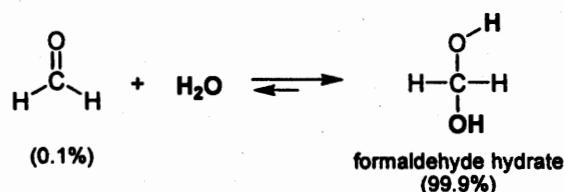
เป็นปฏิกิริยานิดทวนกลับ ในสภาวะเป็นกลางเกิดข้ากวาเมื่อมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งผลที่ได้เรียกวิชเครต (hydrate) หรือ *germinal diol* (หมู่ OH 2 หมู่ ที่ carbonyl บนนิลจะดูดซึ�กัน)

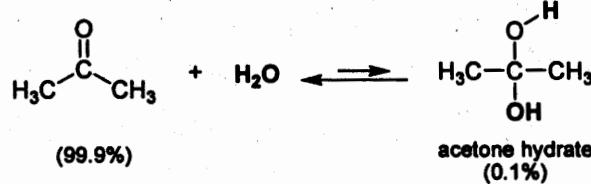
สมดุลปฏิกิริยาขึ้นกับหมู่อะคอมสองข้างของหมู่ carbonyl



- หมู่อะคอมขนาดใหญ่สองข้างของหมู่ carbonyl ทำให้ปฏิกิริยาเกิดยาก
- หมู่ดึงอิเล็กตรอนที่ใกล้กับหมู่ carbonyl ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดง่าย

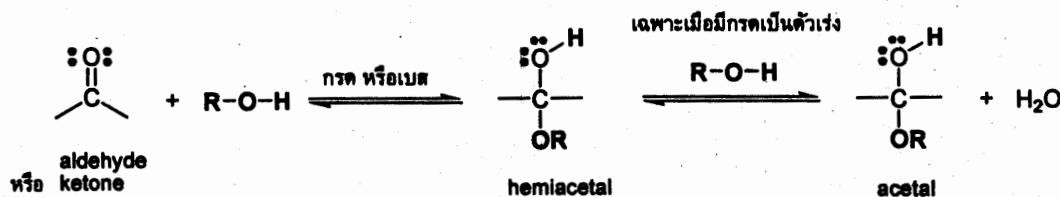
ตัวอย่างปฏิกิริยา





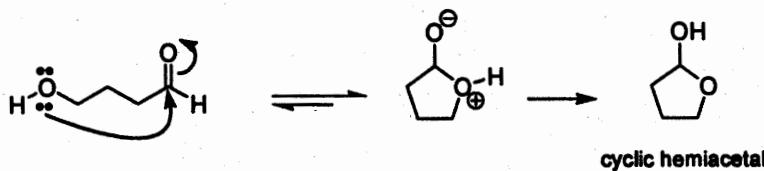
• (2) ปฏิกิริยาการเพิ่มและออกอชออล์ (การเกิด acetal และ hemiacetal)

เป็นปฏิกิริยาระหว่างแอลดีไฮด์หรือค์โทนที่แห้ง กับและออกอชออล์ การเติมและออกอชออล์ 1 ไมเลกุล ที่หมุนเวียนอนิลของแอลดีไฮด์หรือค์โทน โดยมีกรดที่แห้ง (เช่น แก๊ส HCl หรือกรดซัลฟิวติก เข้มข้น) หรือเบสเป็นตัวเร่ง ให้เขมิอะซีทัล (hemiacetal) เมื่อทำปฏิกิริยากับและออกอชออล์อีก 1 ไมเลกุล ให้อะซีทัล (acetal)



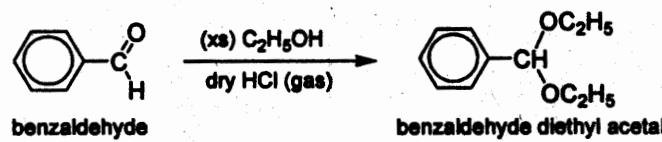
เขมิอะซีทัล เป็นไมเลกุลที่มีหมุน -OH และ -OR (หรือ -OAr) สร้างพันธะกับการบอนอน อะตอนเดียวกัน ได้จากการเติมและออกอชออล์ที่หมุนเวียนอนิลของแอลดีไฮด์หรือค์โทน ปฏิกิริยา เป็นแบบทวนกลับเช่นเดียวกับการเพิ่มน้ำ

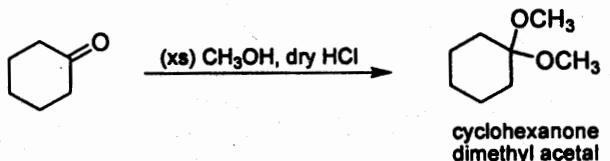
เขมิอะซีทัลที่เป็นโซ่อิปโซ่อิเทียร์ ชนิดเป็นวง (cyclic hemiacetal) ที่มีขนาด 5 หรือ 6 อะตอน มีเสถียรภาพมากกว่า (เช่น โครงสร้างแบบวงปิดของมอนอแฟก้าเรต)



อะซีทัล หมายถึงอนุพันธ์ geminal diether ของแอลดีไฮด์และค์โทน ซึ่งมีหมุนอิเทอร์ 2 หมุน (-OR หรือ -OAr) เกาะที่การบอนอะตอนเดียวกัน เกิดจากเขมิอะซีทัลกับและออกอชออล์เมื่อมี กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่เกิดในสภาวะที่มีเบสสอยู่ด้วย และปฏิกิริยาเป็นชนิดทวนกลับ

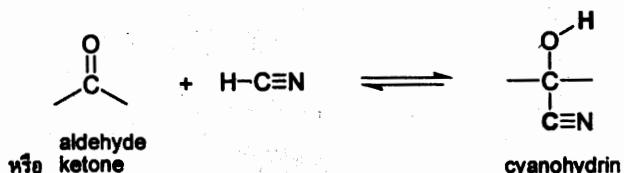
ตัวอย่างปฏิกิริยา





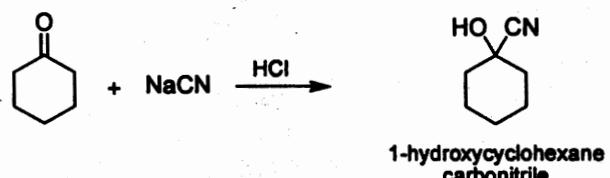
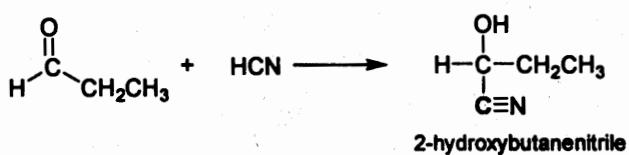
(3) ปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนไซยาไนต์ (Addition of hydrogen cyanide²)

เป็นการเติม HCN ที่หมุนเวียนบนลิขของแอลดีไฮด์หรือคิโนนที่ไม่เกะกะ ให้ไซยาโนไฮดริน (cyanohydrin) ซึ่งมีหมู่ -OH และ -CN สร้างพันธะกับการบอนอะตอมเดียวกัน



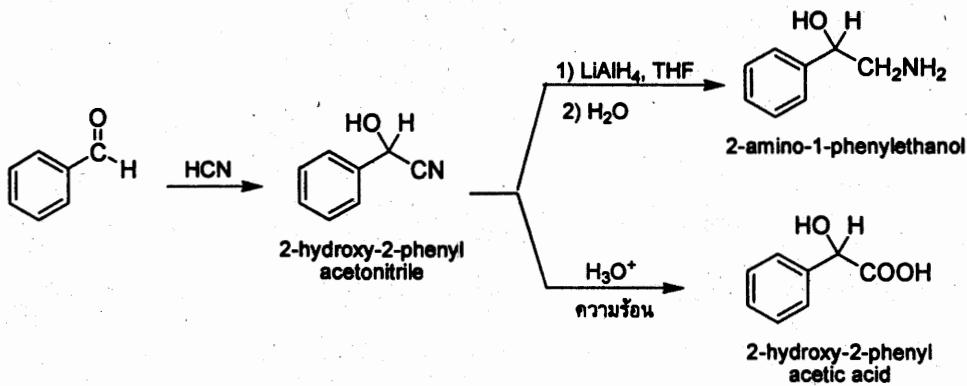
HCN เป็นกรดอ่อน ($pK_a \sim 9$) จึงให้ไซยาไนต์ออกอนน้อย ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วเมื่อใช้ NaCN หรือ KCN ในเบส เพื่อเพิ่ม -CN จากนั้นจึงเติมกรดเพื่อให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์

ตัวอย่างปฏิกิริยา



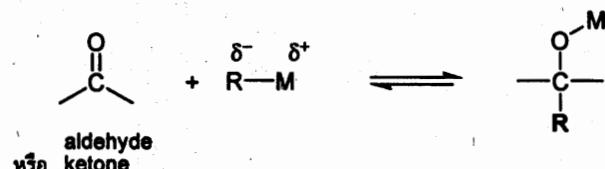
ไซยาโนไฮดริน มีประโยชน์ เพราะหมู่ -CN ถูกเปลี่ยนเป็น -COOH หรือ -CH₂NH₂ โดยการไฮโดรคลอสและการรีดิวส์ เช่น

² ไฮโดรเจนไซยาไนต์ (HCN) เป็นแก๊สพิษ (จุดเดือด 25.6 °C) ทำให้ถึงแก่ชีวิตได้ ต้องทำในห้องทดลองด้วยความระมัดระวังอย่างสูง โดยใช้วิธีที่ให้ HCN ในปฏิกิริยา ด้วยการเติมกรด เช่น HCl หรือ H₂SO₄ เข้าไปในสารgemstone ของแอลดีไฮด์หรือคิโนนกับ NaCN ที่มากเกินพอ

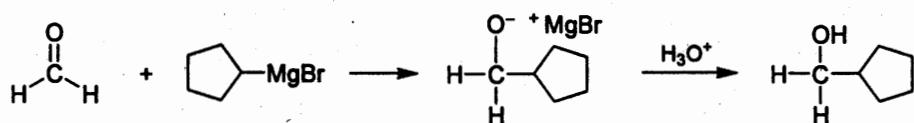


(4) ปฏิกิริยา กับสารประgonโลหะอินทรีย์ (ดูหัวข้อ 6.5.5.1)

หมู่ไฮโดรคาร์บอนจากกรุ๊ปเรอเจนต์และออร์แกโนคลีเทียม มีสมบัติเป็นเบสแก่ และนิวเคลลิโอไฟล์ที่แรง จึงทำปฏิกิริยากับสารบอนของหมู่คาร์บอนีลของแอลดีไฮด์และคิโгонได้เร็ว ซึ่งเมื่อถูกไฮโดรไอลเรสจะได้ผลก่อชอร์ส



ตัวอย่างปฏิกิริยา



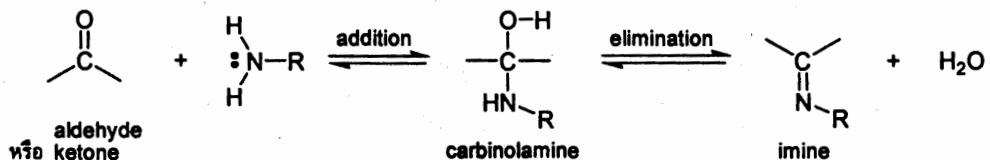
ปฏิกิริยาการเติมที่ตามด้วยการขัด (Addition-elimination reaction)

ปฏิกิริยากลุ่มนี้ให้อินเตอร์มิเดียตที่สารบอนของหมู่คาร์บอนีลเป็น sp^3 ต่อมามีการขัดสารไม่เลกุเล็กๆ และได้สารประgonที่เสถียร

(5) ปฏิกิริยา กับแอมโมเนีย และอะมีนปฐมภูมิ

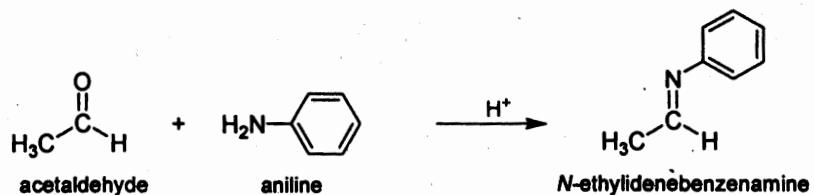
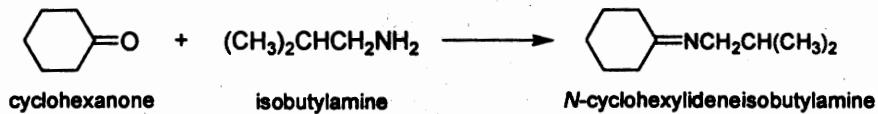
แอมโมเนีย และอะมีนปฐมภูมิ เป็นนิวเคลลิโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่สารบอนของหมู่คาร์บอนีลในสภาวะที่เป็นกรดเล็กน้อย ($\text{pH} \sim 4.5$) ให้สารบินออลามีน (carbinolamine; มีหมู่ $-\text{OH}$ และหมู่อะมีนที่สารบอนอะคอมเดียกัน) ต่อมามีการขัดน้ำ ให้ออนุพันธ์ที่มีพันธะคู่ $\text{C}=\text{N}$ เรียกวิมิน (imine) หรือ สิฟเบส (Schiff base³)

³ ได้รือตามนักเคมีเยอรมัน Hugo Schiff (คศ. 1834-1915) หมู่พังก์ชันนี้มีพันธะคู่ $\text{C}=\text{N}$ โดยในโครงสร้างพันธะกับสารบอน (ไม่ใช่ไฮโดรเจน) ซึ่งทำให้เป็นอนุพันธ์อิมินที่เสถียร



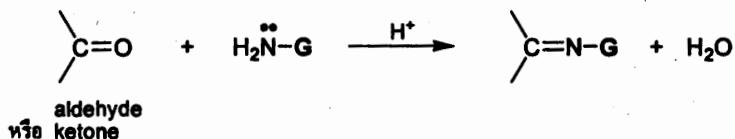
เสถียรภาพของอิมีนขึ้นกับอะมีน แอมโมเนียให้อิมีนที่ไม่เสถียร แอลกิลอะมีนปฐมภูมิให้อิมีนที่เสถียร
ให้อิมีนที่ค่อนข้างเสถียร และแวริลอะมีนปฐมภูมิให้อิมีนที่เสถียร

ตัวอย่างปฏิกิริยา

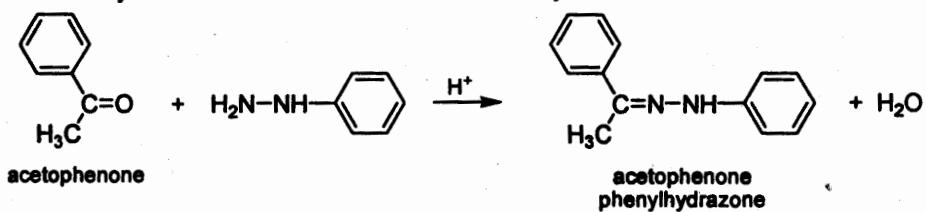
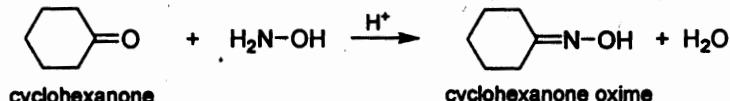


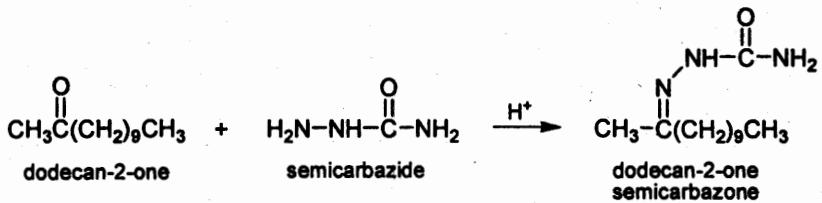
(6) ปฏิกิริยากับอนพันธุ์อื่นของแอมโมเนีย

อนพันธุ์ $\text{H}_2\text{N}-\text{G}$ ของแอมโมเนียที่ G เป็นหมู่อะตอนต่างๆ ในตาราง 8.3 เป็นสารที่มีหมู่ NH_2 เช่นเดียวกับอะมีนปฐมภูมิ จึงไวต่อการรวมตัวและความด้ายการจัดเมื่อทำปฏิกิริยา กับหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์และคิโนน ให้สารที่มีพันธะคู่ $\text{C}=\text{N}$ ซึ่งเสถียร สถานะเป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวแคบ ใช้ระbum เอกลักษณ์ของแอลดีไฮด์หรือคิโนนนั้นๆ ได้ ดังตารางที่ 8.3 และ 8.4



ตัวอย่างปฏิกิริยา





ตารางที่ 8.3 อนุพันธ์ของแอมโมเนียที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งทำปฏิกิริยา กับแอลดีไฮด์หรือคีโคน

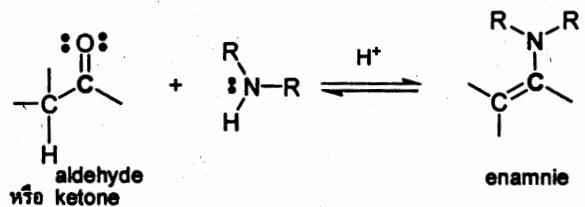
รีอเจนต์ $\text{H}_2\text{N}-\text{G}$	ชื่อรีอเจนต์	ชนิดอนุพันธ์ที่ได้	ตัวอย่าง
$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	hydroxylamine	oxime	$\text{C}=\text{N}-\text{OH}$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	hydrazine	hydrazone	$\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	phenylhydrazine	phenylhydrazone	$\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NH}_2$	2,4-dinitrophenyl-hydrazine	2,4-dinitrophenyl-hydrazone	$\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NH}_2$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$	semicarbazide	semicarbazone	$\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\parallel}}\text{C}-\text{NH}_2$

ตารางที่ 8.4 ตัวอย่างสารที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอนิลของคีโคนกับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย

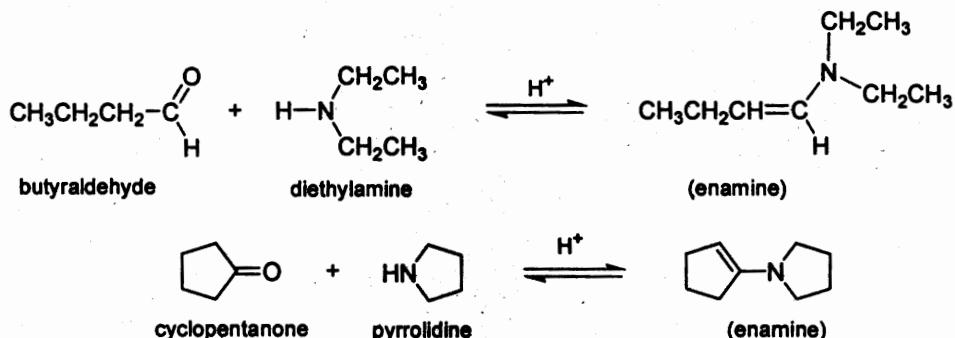
คีโคน	จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลวของอนุพันธ์ (°C)		
		oxime	2,4-dinitrophenylhydrazone	semicarbazone
acetophenone	202	60	240	199
2-methylacetophenone	214	61	159	205
3-methylacetophenone	220	55	207	198
propiophenone	220	54	191	174
1-phenyl-2-propanone	216	70	156	200

(7) ปฏิกิริยากับอะมีนทุติยภูมิ

แอลดีไฮด์หรือคีโคนที่มีอะตอนไออกเรนท์ที่สามารถอนดำเน่งแอลฟ่า ทำปฏิกิริยากับอะมีนทุติยภูมิ (secondary amine, R_2NH) ให้อีนอะมีน ($\text{enamine} = \text{ene} + \text{amine}$) ได้

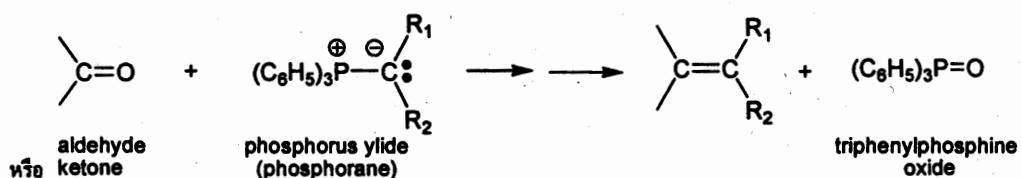


ตัวอย่างปฏิกิริยา

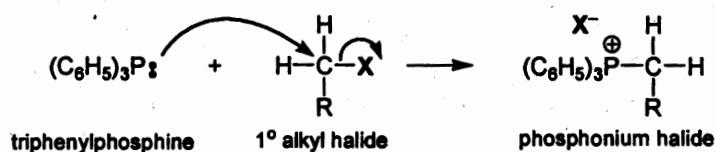


(8) ปฏิกิริยา Wittig⁴ (Wittig reaction)

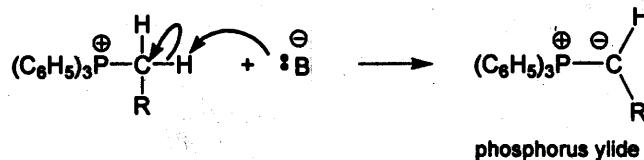
เป็นปฏิกิริยาของอิลลิด (ylide) หรือ Wittig reagent กับหมู่ C=O ของแอลดีไฮด์หรือคีโนน ซึ่งเปลี่ยนให้เป็น C=C จึงใช้เครื่ยมแอลกิโนได้สามารถกำหนดตำแหน่งพันธะคู่ได้



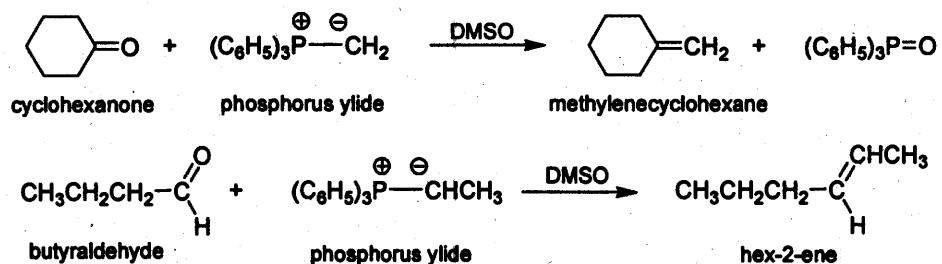
อิลลิด (ylide) เป็นโมเลกุลที่เป็นกล้าง มีการอนซึ่งมีประจุลบอยู่ดิคกับເເຫດໂຮະຄອມที่มีประจุบวก แต่ละอะຄອມมีอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎของเกตต์ Wittig reagent เครื่ยมจากไตรเพนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) และแอลกิลแซลිල์ เช่น เมทิลแซลිල์ แอลกิลแซลිල์ป්‍රුම්ගුම් หรือ ත්‍යුදිගුම් ขั้นต่อมากำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น ออร์แกโนລිเทียນ (BuLi), NaH หรือ NaNH₂



⁴ Georg Wittig (ค.ศ. 1897 – 1987) ปฏิกิริยา Wittig พนเมือง 1954 ทำนได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี ค.ศ. 1979 (ร่วมกับ Herbert C. Brown) จากการพัฒนาการประยุกต์ใช้ ylide ซึ่งมีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์



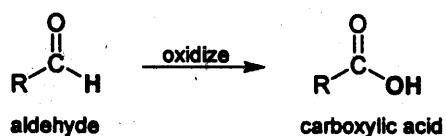
ตัวอย่างปฏิกิริยา



8.7.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

8.7.3.1 การออกซิไดส์แอลดีไฮด์

แอลดีไฮด์มี H ที่ติดกับ carbonyl อนของหมู่ carbonyl บันนีล ถูกออกซิไดส์ง่ายกว่าคิโนนมาก ด้วยตัวออกซิไดส์ที่สามารถใช้ในการออกซิลิก คิโนนไม่มีไฮโดรเจนอะคอมนีจึงไม่ถูกออกซิไดส์



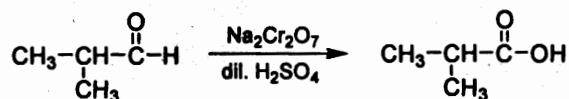
สารออกซิไดส์ได้แก่

- ตัวออกซิไดส์ที่อ่อน เช่น Ag_2O และสารละลายทอกเลนส์ (Tollen's reagent⁵) ซึ่งเป็นสารละลายเชิงช้อนของเงินและแอมโมเนียในเบส ในรูป $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
- ตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่น KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 และ RCO_3H (peroxycarboxylic acid)

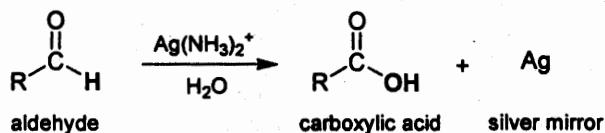
ตัวอย่างปฏิกิริยา



⁵ ได้ชื่อตาม Bernhard Tollen (ค.ศ. 1841–1918) ศาสตราจารย์ทางเคมีชาวเยอรมัน ก่อตั้งวิทยาลัยเคมีการเกษตรแห่ง Göttingen ในปี 1873 ซึ่งมีชื่อเสียงมากยุคหนึ่ง งานของทอกเลนส์ส่วนใหญ่ที่เกี่ยวกับการปฏิเสธเริ่มขึ้นช่วงนี้ รวมทั้งการพนสารละลายทอกเลนส์



การทดสอบของทอลเคนส์ ให้รีเอเจนต์ที่มีไอออน $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ เป็นตัวออกซิไดส์หมู่แอลดีไฮด์เป็นคาร์บอนออกซิเดตแอนไอกอน ($-\text{COO}^-$) และ Ag^+ ใน $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ถูกเรียกว่า Silver mirror test คือทุกที่ที่ไม่ให้ผลการทดสอบนี้ ยกเว้น α -hydroxy ketones

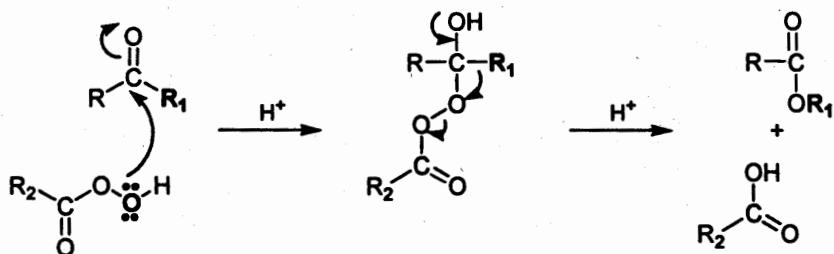


8.7.3.2 ปฏิกิริยา Baeyer-Villiger oxidation⁶

ปฏิกิริยานี้คือทุกออกซิไดส์ได้ด้วยกรดเพอร์ออกซี (RCO_3H) หรือไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ให้ออกซิเจน (ถ้าเป็นแอลดีไฮด์จะได้กรดคาร์บอนออกซิลิก)

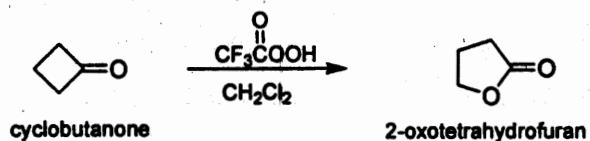
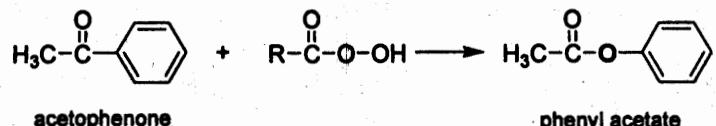


กรดเพอร์ออกซี เป็นนิวเคลียไฟล์ที่ปฏิกิริยาที่หมุนการบอนล์ให้อินเตอร์เมเดียตซึ่งมีการย้ายหมุน R_1 ที่คิดหมุนการบอนล์ไปยังออกซิเจน ได้ออกซิเจนและเสียกรดคาร์บอนออกซิลิกไปในคืนชันดิไม่สมมาตร หมุนที่ย้ายเป็นหมุนที่ให้แคดไออ้อนที่เสถียร ซึ่งเป็นดังนี้



⁶ ปฏิกิริยานี้ได้รับชื่อตามนักเคมีที่มีเชื้อสายเยอรมัน ที่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี 1905 Adolf von Baeyer (คศ. 1835-1917) และนักเคมีที่เป็นศิษย์ Victor Villiger (คศ. 1868-1934) ในการออกซิไดส์ menthone (A. Baeyer, V. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1899, 32, 3625)

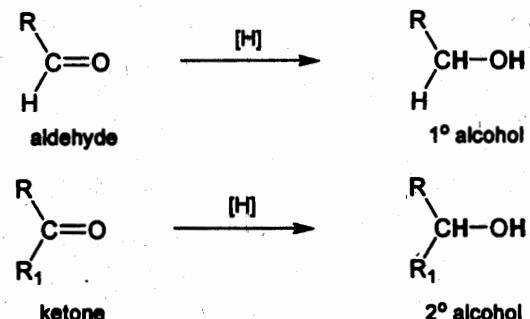
ตัวอย่างปฏิกิริยา



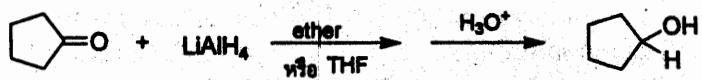
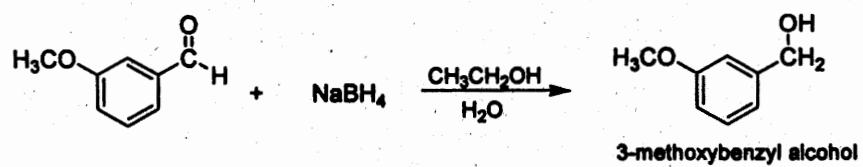
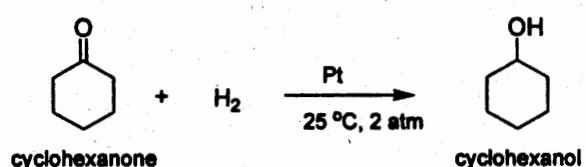
8.7.4 ปฏิกิริยาเรตักชัน

8.7.4.1 การรีดิวส์ที่ให้แอลกอฮอล์ (หัวข้อ 6.5.4.1)

แอลกอิเดที่มีโครงสร้าง $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ และคิโนนที่มีโครงสร้าง $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ สามารถรีดิวส์โดยใช้ไฮโดรเจนและโลหะด้ำเร่ง หรือโลหะไฮไครค์ เช่น ลิเทียมอะซูมินัมไฮไครค์ (LiAlH_4) และโซเดียมบอร์ไฮไครค์ (NaBH_4) เป็นตัวรีดิวส์

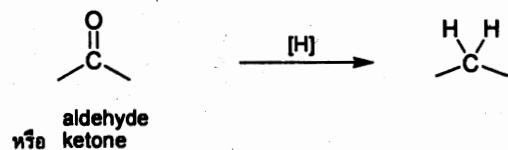


ตัวอย่างปฏิกิริยา

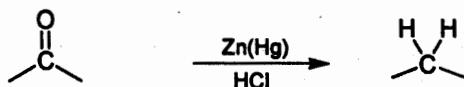


8.7.4.2 การรีดิวส์ที่ให้ไฮโดรคาร์บอน (หัวข้อ 2.7.3)

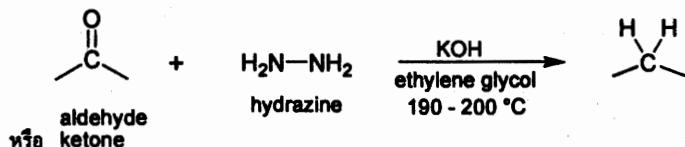
เป็นการรีดิวส์ที่เอาออกซิเจนของหมู่ carbon นิลออก (deoxygenation) ได้ไฮโดรคาร์บอน



(1) ปฏิกิริยา Clemmensen reduction เกิดในสภาวะที่เป็นกรดแก่ ใช้ zinc amalgam ในกรด HCl เข้มข้น



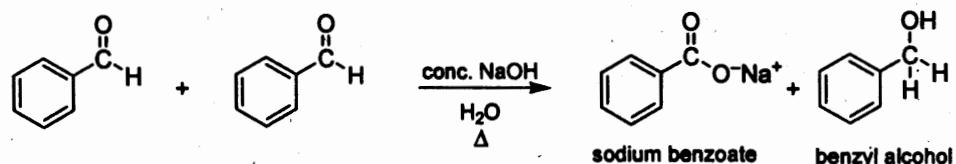
(2) ปฏิกิริยา Wolff-Kishner reduction เกิดในสภาวะเบสแก่ ใช้ไฮดรารชินใน KOH ในตัวทำละลายจุดเดือดสูง เช่น เอทิลีนไอก็อกอล



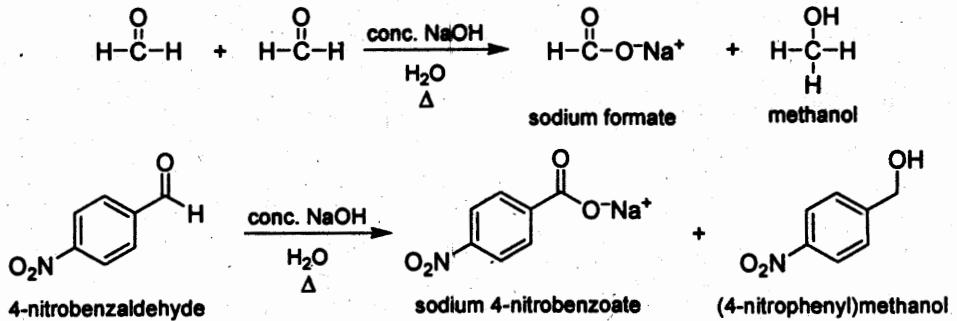
8.7.5 ปฏิกิริยา Cannizzaro⁷ (Cannizzaro reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดกับแอลดีไฮด์ 2 โมเลกุล ที่ไม่มี α-H ปฏิกิริยาเกิดในด่างเข้มข้น เป็นการออกซิไดส์และรีดิวส์โดยตัวเอง โดยแอลดีไฮด์ 2 โมเลกุลหนึ่งถูกรีดิวส์ให้แอลกอฮอล์ และอีกโมเลกุลถูกออกซิไดส์ให้กรดคาร์บอนิกซิลิก

ตัวอย่างปฏิกิริยา

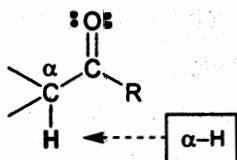


⁷ ปฏิกิริยาที่ได้ชื่อตาม Stanislaw Cannizzaro (คศ.1826-1910) ซึ่งพนปฏิกิริยานี้ปี คศ.1853 เป็นการเปลี่ยนแผลรีเมติกแอลดีไฮด์ ด้วยเบส K2CO3 เป็นแผลรีเมติกแอลกอฮอล์และการด้วยเบส



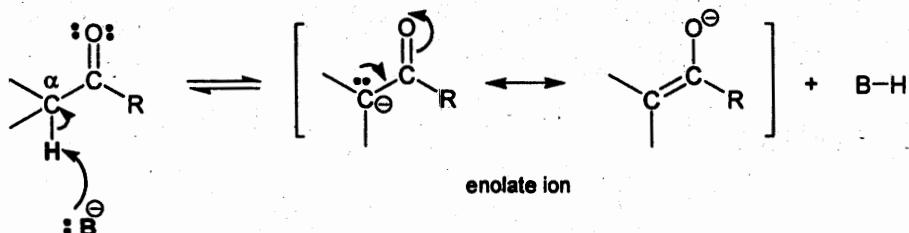
8.8 ปฏิกิริยาที่คาร์บอนตាំແහងແລລິກ

คาร์บอนที่ติดกับหมู่คาร์บอนนิลเป็น **คาร์บอนตាំແහນໆແລລິກ** (α -C) และໄຊໂຄຣເຈນ້າງ ເກະທີ່ຄາຮນອນນີ້ກີ່ວັນ α -H ປັບປຸງທີ່ຕາແຫ່ນນີ້ເກີດຜ່ານໂຄຮສ້າງແນນ enol ຫຼື enolate anion ຂຶ້ນກັນສພາວະຂອງປັບປຸງທີ່ຕາແຫ່ນນີ້



8.8.1 ສພາກຮຽດຂອງໄຊໂຄຣເຈນຕາំແຫ່ນໆແລລິກ

α -H เป็นกรดອ่อน เมื่ອະທິດຕັວຈະໄດ້ຄາຮນັບໃໝ່ອອນ ເຮັດວຽກ enolate ion ມີກາຮະຈາຍ ປະຈຸລົບໂດຍກາຮນເຮັດວຽກພີມຫຸ້ນ α -H ຈຶ່ງເປັນກາຮນແກ່ກວ່າແລກເຄນ ແລກືນ ແລະ ແລກໄຄນ ແດ່ອ່ອນກວ່າ H ຂອງແລກກອຂອສ්ເລັກນ້ອຍ



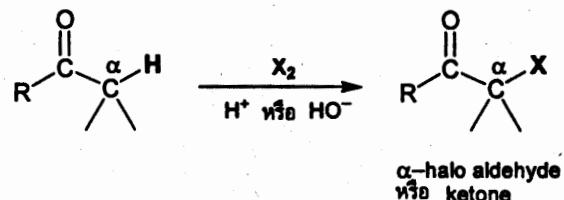
8.8.2 ຄີໂກ-ອິນອລ ກອໂກເມອຣີ່ຊົມ (Keto-Enol Tautomerism)

ຄີໂກ-ອິນອລ ກອໂກເມອຣີ່ຊົມ ເປັນສົມຄຸລາທາງເຄມືຮະຫວ່າງໄອໂໂເມອຣ໌ນິດໂຄຮສ້າງ 2 ແນນ ເຮັດວຽກໂກເມອຣ (tautomer) ສົມ ຕີ່ມີມູ່ຄາຮນອນນີ້ ແລະ ແນນອິນອລ (enol = ene + ol) ໂຄຮສ້າງທັງສອງຕ່າງກັນທີ່ຕາແຫ່ນໂປຣຄອນທີ່ມີສົມບັດເປັນກາຮ ແລະ ຕາແຫ່ນໆຂອງພັນຮະໄພ ສົ່ງເປັນກັນໄປນາໄດ້ໂດຍມີກາຮນ ຫຼື ເປັນຕົວເງິ່ນ ສ່ວນໄທຢູ່ອູ້ຢູ່ໃນຮູບປັດໄກ ເນັ້ນຈາກມີເສັ່ນຍົກພັນ ມີກາຮນ ພັນຍາກວ່າ ມີສົມຄຸລົງມີແນບຄີໂກມາກວ່າ

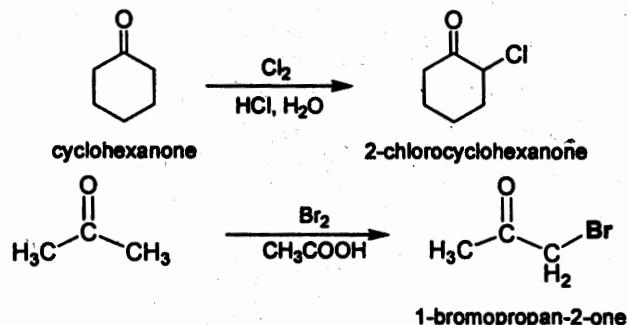


8.8.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ไฮโคลเจนทำแทนออกฟ้าด้วยไฮโลเจน

เป็นการแทนที่ไฮโคลเจนที่ทำแทนออกฟ้าของออกซิดีไฮด์หรือคิโหนด้วย Cl_2 , Br_2 หรือ I_2 เมื่อมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง ให้ α -halo aldehyde หรือ α -halo ketone

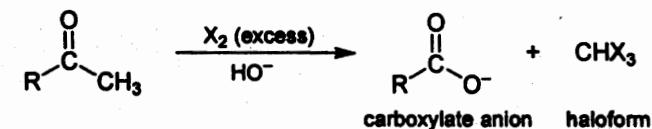


ตัวอย่างปฏิกิริยา



8.8.4 ปฏิกิริยาการเกิดไฮโลฟอร์ม (Haloform reaction)

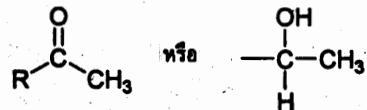
เป็นปฏิกิริยาที่หมู่ $-\text{CH}_3$ ในเมทิลคิโหน หรืออะซีทัลคิโหน ซึ่งไฮโคลเจนทั้งสามอะตอม ถูกแทนด้วยไฮโลเจนที่มากเกินพอ ในเบสไฮดรอกไซด์ มีการแตกหักพันธะซิกมา C-C ให้ CHX_3 หรือไฮโลฟอร์ม (haloform) และเกลือของกรดคาร์บอนอกรูปิก



$X = \text{Cl, Br}$ หรือ I

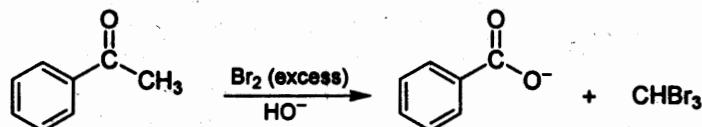
$R = \text{H, ออกซิดี}$ หรือ แอลกิล

ถ้าใช้ I_2 จะได้ตัวกอนสีเหลืองของ ไอโอดิฟอร์ม (Iodoform; CHI_3) จึงใช้ตรวจสอบโครงสร้าง เมทิลคิโนน สำหรับออกอโซลที่ถูกออกซิได้ด้วย I_2 ในต่างและให้เมทิลคิโนน จะให้ตัวกอน CHI_3 เช่นกันด้วย



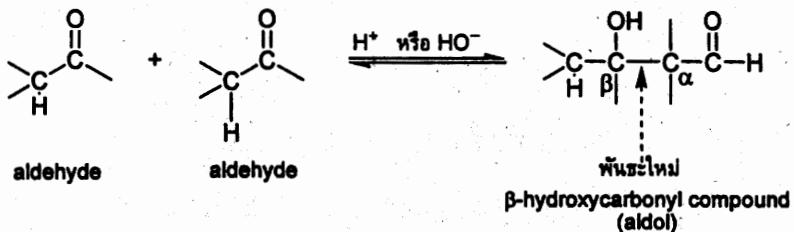
รูปที่ 8.1 โครงสร้างของเมทิลคิโนน และออกอโซลที่ให้ตัวกอนสีเหลืองของ CHI_3

ด้วยย่างปฏิกิริยา

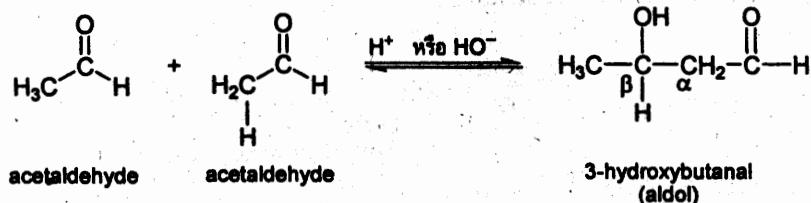


8.8.5 ปฏิกิริยาแอลดอล (Aldol⁸ reaction)

หมายถึงปฏิกิริยาที่แอลดีไฮด์หรือคิโนนนิคเดียวกันสองโมเลกุล ซึ่งมี α -H มาร่วม เป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น โดยมีการห่อเบสเป็นตัวเร่ง โมเลกุลหนึ่งเป็นนิวเคลโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยา เพิ่มเข้าที่หมุนкарบอนล่องอิอกโมเลกุล ได้ β -hydroxy aldehyde หรือ β -hydroxy ketone เป็นผลิตผล



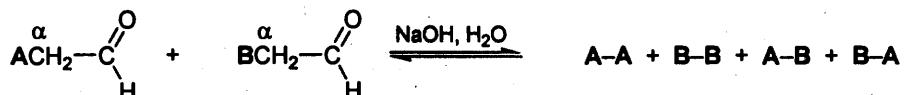
ด้วยย่างปฏิกิริยา



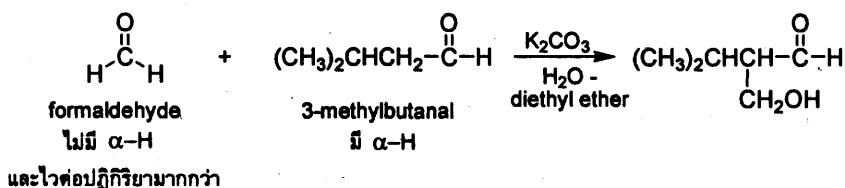
⁸ แอลดอล หรือ aldol มาจาก aldehyde + alcohol เดิมหมายถึงสารที่ได้จากการปฏิกิริยาของอะซีทัลเดย์ สองโมเลกุลทำปฏิกิริยากันในเบส เกิดการรวมตัวให้มีผลิตผลเป็น β -hydroxy aldehyde

8.8.5.1 ปฏิกิริยาแอลดอลแบบผสาน (Crossed aldol reaction)

เป็นปฏิกิริยาแอลดอลที่เกิดจากสารประกอบบอนีลต่างชนิดกัน ทำให้ได้ผลิตผลเป็นสารผสาน เช่น ปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์ต่างชนิดกัน ซึ่งต่างก็มี α -H เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะให้ผลิตผลทั้งหมด 4 แบบ

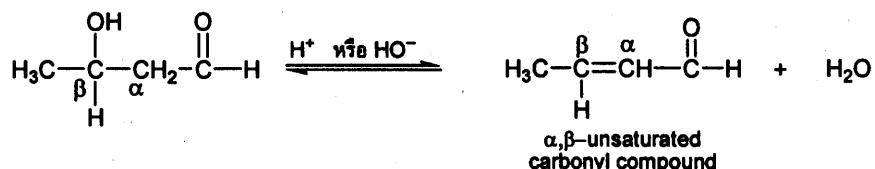


ปฏิกิริยาแอลดอลแบบผสาน มีประโยชน์เมื่อสารประกอบบอนีลชนิดหนึ่งมี α -H แต่อีกชนิดหนึ่งไม่มี หรือสารประกอบบอนีลชนิดหนึ่งไวต่อนิวคลิโอไฟล์มากกว่าอีกชนิดหนึ่ง เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง formaldehyde และ 3-methylbutanal



8.8.5.2 ปฏิกิริยา Aldol Condensation

ปฏิกิริยาควบแน่น หรือ คอนเดนเซชัน (condensation reaction) เป็นการรวมตัวของโมเลกุลให้สารโมเลกุลใหญ่ขึ้น ซึ่งมีการขัดโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น น้ำ ออกไป ปฏิกิริยาข้างต้นอาจเรียก aldol condensation ด้วย เนื่องจากแอลดอลที่ได้มี α -H ซึ่งเกิดการขัดน้ำต่อให้ α,β -unsaturated aldehydes หรือ ketones ซึ่งมีพันธะคู่ค่อนจुเกดกับหมู่การบอนีล

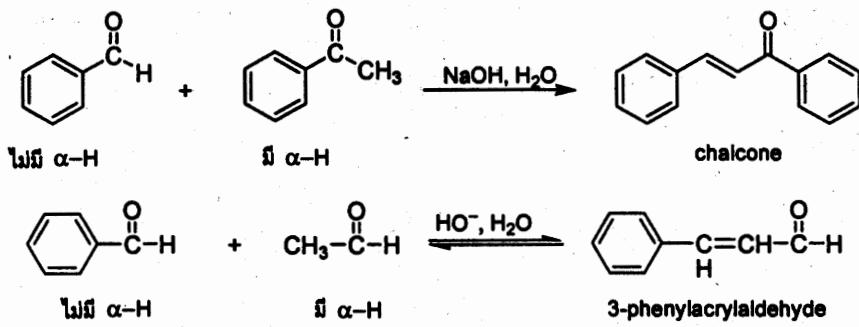


8.8.5.3 ปฏิกิริยา Claisen-Schmidt condensation⁹

เป็นปฏิกิริยาแอลดอลแบบผสานระหว่างแอลดีไฮด์ กับแอลดีไฮด์หรือค์โทนที่มี α -H ผลิตผลที่ได้เกิดการขัดน้ำทันที ให้พันธะคู่ที่ค่อนจุเกดกับทั้งวงเบนซินและหมู่การบอนีล

⁹ ปฏิกิริยาที่ได้ชื่อตาม Rainer Ludwig Claisen และ J. G. Schmidt ซึ่งต่างศิษย์พิมพ์ผลงานที่เกี่ยวข้องนี้ในเวลาใกล้ๆ กัน [L. Claisen, A. Claparède, Ber. 14, 2460 (1881) และ J. G. Schmidt, ibid. 1459]

គោលយកការិករួម



แบบฝึกหัด บทที่ 8

1. หมู่คาร์บอนีลเป็นหมู่พังก์ชัน...

- (1) ไม่มีข้า
(2) มีข้า โดยที่carbonอนมีสภาพข้าวนก
(3) มีข้า โดยออกซิเจนมีสภาพข้าวนก
(4) ไม่มีข้อที่ถูก

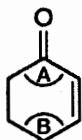
2. ข้อใดต่อไปนี้ไม่ใช่แรงระหว่างโมเลกุล

- (1) ion-ion
(2) dipole-dipole
(3) hydrogen bond
(4) London force
(5) resonance

3. ในหมู่คาร์บอนีล...

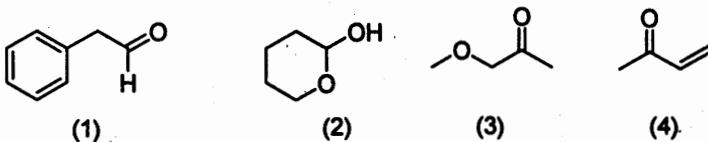
- (1) ออกซิเจนไวด้วยตัวนิวเคลียฟิล์
(2) คาร์บอนไวด้วยตัวนิวเคลียฟิล์
(3) ออกซิเจนไวด้วยตัวอิเล็กโตรไฟล์
(4) คาร์บอนไวด้วยตัวอิเล็กโตรไฟล์
(5) 1 และ 3
(6) 2 และ 3
(7) 1 และ 4
(8) 2 และ 4

4. หมุน A และ B ในสารต่อไปนี้เป็นเท่าไร

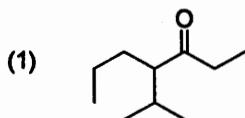


- (1) A = 120° ; B = 120°
(2) A = 120° ; B = 109°
(3) A = 109° ; B = 109°
(4) A = 109° ; B = 120°

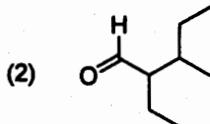
5. โครงสร้างใดต่อไปนี้ที่ไม่ใช่ทั้งแอลดีไฮด์และคิโนน



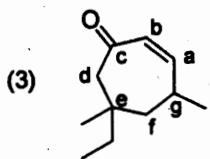
6. เดิมค่าตอบลงในที่ว่างซึ่งเง้นไว้ให้ ในคำถามแต่ละข้อต่อไปนี้



- ชื่อตามระบบ IUPAC ของสารนี้มีค่าลงท้ายเป็น _____
- คาร์บอนในโซนักมีกี่อะตอน ? _____
- มีโซนักกี่แห่ง ? _____
- ชื่อตามระบบ IUPAC ของสารนี้คือ _____

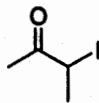


- คำลงท้ายชื่อตามระบบ IUPAC ของสารต่อไปนี้คือ _____
- จำนวนcarบอนในโซ่หลักมีกี่อะตอม ? _____
- มีหมู่แอลกิลแทนที่ในโซ่หลักกี่หมู่ ? _____
- ชื่อตามระบบ IUPAC ของสารนี้คือ _____



- ค่าดัชนีการขาดไฮดรเจนของสารนี้ = _____
- คาร์บอนอะตอมใดเป็นตำแหน่งที่ 1 _____
- หมู่แอลกิลอยู่ในตำแหน่งใดบ้าง _____

7. สารต่อไปนี้ คือ



- | | |
|----------------------|--------------------------------|
| (1) 2-iodobutan-3-al | (2) 2-iodobutan-3-one |
| (3) 3-iodobutan-2-al | (4) 1-ido-1-methylpropan-2-one |
- (5) สูตรโครงสร้างไม่สมบูรณ์ อ่านชื่อໄพได้

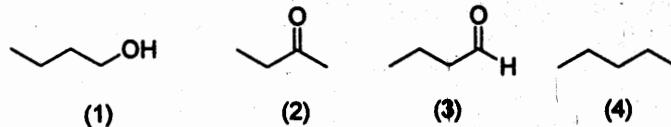
8. สารประกอบต่อไปนี้มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน สารใดมีจุดเดือดต่ำสุด

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| (1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | (2) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ |
| (3) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$ | (4) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$ |
| (5) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | |

9. สารใดมีจุดเดือดต่ำกว่า butanal

- | | |
|---------------|-------------------|
| (1) 1-butanol | (2) 2-butanol |
| (3) 2-butene | (4) butanoic acid |

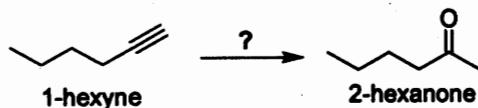
10. โมเลกุลใดมีจุดเดือดสูงที่สุด



11. หมู่คาร์บอนิลในแอลดีไฮด์...

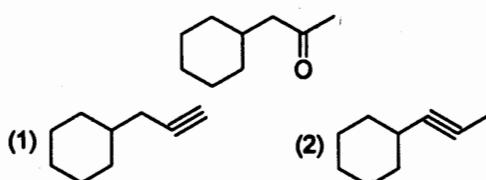
- (1) ไวต์อนิวคลิโอลไฟล์มากกว่าคิโหน
- (2) ไวต์อนิวคลิโอลไฟล์น้อยกว่าคิโหน
- (3) ไวต์อนิวคลิโอลไฟล์เท่ากับคิโหน
- (4) ไม่มีข้อที่ถูก

12. รีเอเจนต์ในข้อใดใช้เตรียม 2-hexanone จาก 1-hexyne



- (1) $O_3/Zn/H_3O^+$
- (2) PCC (pyridinium chlorochromate)
- (3) $BH_3/H_2O/OH^-$
- (4) $H_2O/HgSO_4/H_2SO_4$

13. ควรใช้สารใดเตรียมคิโหนต่อไปนี้



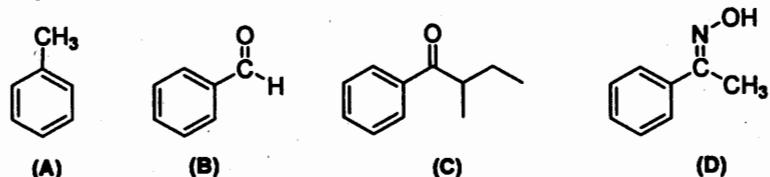
14. สิ่บเนื่องจากข้อ 13 ควรใช้ปฏิกิริยาใด

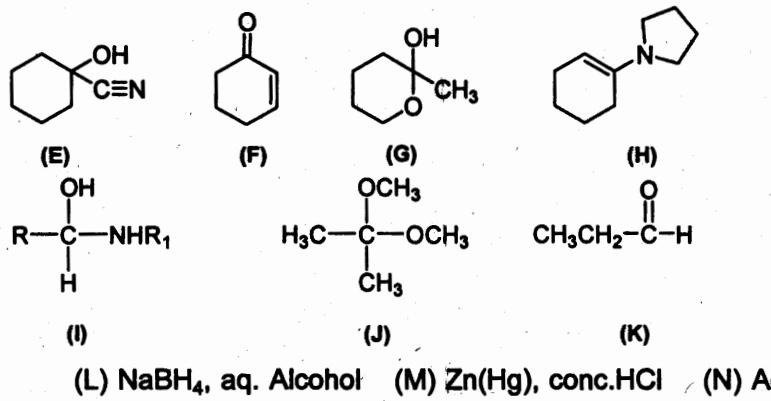
- (1) ปฏิกิริยาระเบิดน้ำ
- (2) ปฏิกิริยา ozonolysis
- (3) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- (4) ไม่มีข้อที่ถูก

15. สารใดไวต์อนิวคลิโอลไฟล์มากที่หมู่คาร์บอนิลมากที่สุด



16. เลือกอักษรประจำคำตอบต่อไปนี้ (A - N) ให้ตรงกับข้อความในแต่ละข้อ ถ้าไม่มีคำตอบที่ถูกให้ตอบ "ไม่มี"



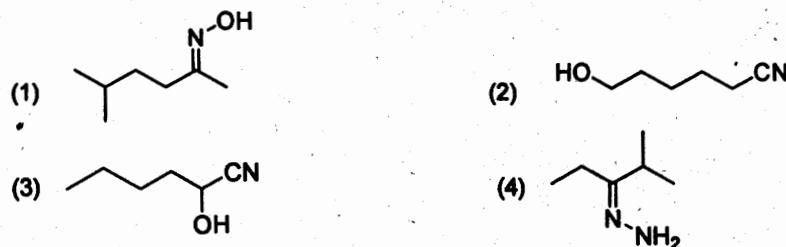


- (1) อนุพันธ์ acetal ของคิโทน
- (2) คิโทนที่มีไครัตคาร์บอน
- (3) แอลดีไฮด์ที่เกิดปฏิกิริยาและออกซิเดชันได้
- (4) อนุพันธ์ออกซีน
- (5) รีอเจนต์ที่เปลี่ยนแอลดีไฮด์เป็นแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ
- (6) α,β -unsaturated ketone
- (7) รีอเจนต์ที่เปลี่ยนแอลดีไฮด์ให้เป็นกรดคาร์บอซิลิก
- (8) รีอเจนต์ที่เปลี่ยนคิโทนให้เป็นแอลเคน
- (9) อนุพันธ์ enamine ของคิโทน
- (11) cyclic hemiacetal
- (12) อนุพันธ์ไซยาโนไซดิน

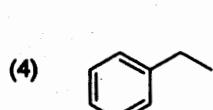
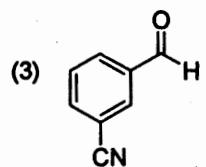
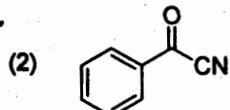
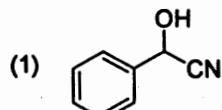
17. ข้อความใดที่เกี่ยวกับ hemiacetal ไม่ถูกต้อง

- (1) มีหมู่ OH และ OR ที่ carcinogen ของคิโทน
- (2) เกิดจากแอลกอฮอล์เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์
- (3) ปฏิกิริยาที่เกิดเป็นปฏิกิริยาชนิดทวนกลับ
- (4) ไม่เกิดในสภาวะที่มีเบสเป็นตัวเร่ง

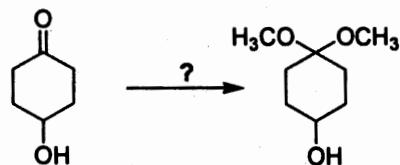
18. โครงสร้างใดต่อไปนี้เป็นไซยาโนไซดิน



19. ปฏิกิริยาระหว่าง benzaldehyde กับ HCN ซึ่งมี NaCN ในอุณหภูมิเป็นตัวเร่ง ได้สารใด

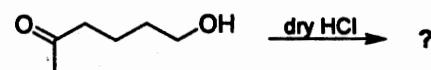


20. รีเอเจนต์ในข้อใดที่ให้ผลิตผลตามนี้



- (1) 1. CH_3ONa 2. H_2O
- (2) CH_3OH (excess), dry HCl
- (3) CH_3OH , OH^-
- (4) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$

21. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สารประกอบใด

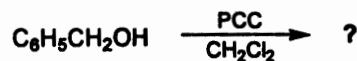


- (1)
- (2)
- (3)
- (4)

22. อิมีน (imine) เป็นผลิตผลที่เกิดจากปฏิกิริยาระหวังแอลดีไฮด์หรือก็โทนกับสารข้อได

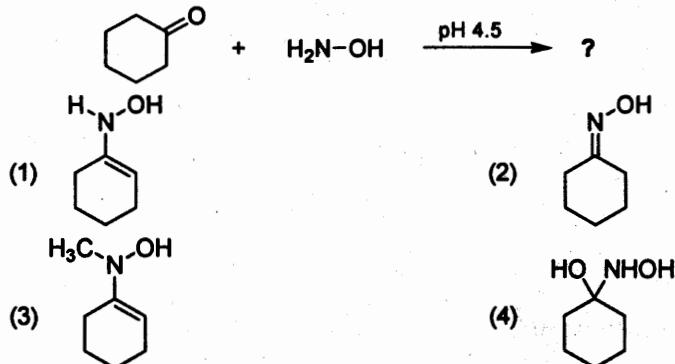
- (1) แอลกอฮอล์
- (2) อัมีน
- (3) กรดcarboxylic acid
- (4) HCN

23. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ให้สารใด

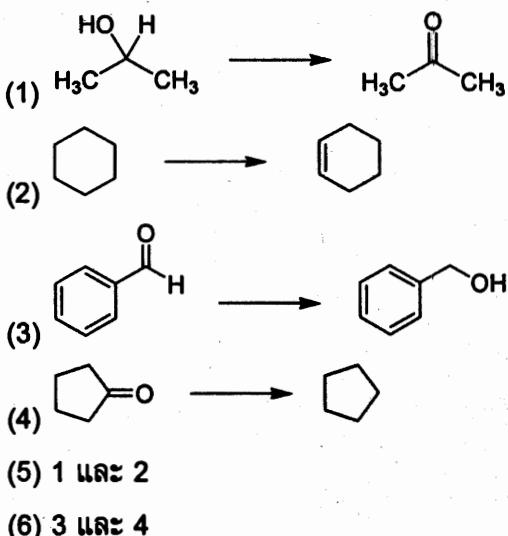


- (1) benzophenone
- (2) benzaldehyde
- (3) benzyl chloride
- (4) butanoic acid

24. สารใดเป็นผลิตผลที่เกิดจากปฏิกิริยาต่อไปนี้



25. การเปลี่ยนแปลงในข้อใดต่อไปนี้ かるบอนไมก์กอออกซิไดส์



26. สารใดต่อไปนี้ไม่ถูกกอออกซิไดส์โดย PCC

- | | |
|--------------------|-------------------|
| (1) 1-pentanol | (2) 2-pentanol |
| (3) benzyl alcohol | (4) butanoic acid |

27. สารประกอบต่อไปนี้เกิดปฏิกิริยา Cannizzaro ยกเว้นข้อใด

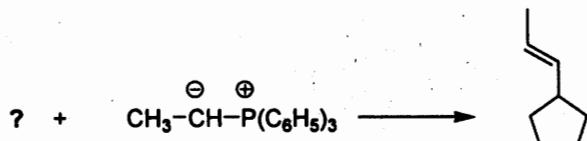
- | | |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| (1) C ₆ H ₅ CHO | (2) C ₆ H ₅ COCH ₃ |
| (3) (CH ₃) ₂ C(C ₂ H ₅)CHO | (4) HCHO |

28. ข้อความใดที่เกี่ยวกับปฏิกิริยา Wittig 'ไม่ถูกต้อง

- (1) สารที่ทำปฏิกิริยานับปฏิกิริยาเป็นแอลดีไฮด์หรือค์โทน
- (2) ผลปฏิกิริยาเป็นแอลคิน
- (3) รีเอเจนซ์คือ อิลลิด (ylide)

(4) มี enol เป็นอินเดอร์มิเดียด

29. สารประกอบการบอนีลไดทำปฏิกิริยากับอัลลิดให้ผลคือไปนี้



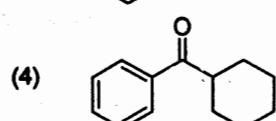
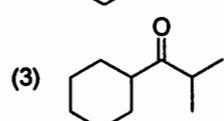
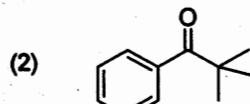
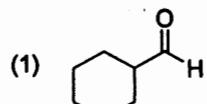
(1) cyclopentanone

(2) cyclopentanol

(3) cyclopentanecarbaldehyde

(4) acetaldehyde

30. โครงสร้างใดไม่มี α -H



31. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ มี α -H กี่อะตอม

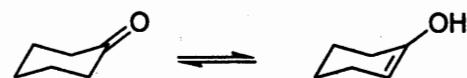
(1) 1

(2) 2

(3) 3

(4) 4

32. กระบวนการต่อไปนี้เรียก.....



(1) resonance

(2) conjugation

(3) tautomerization

(4) hyperconjugation

33. ทอยโ去买อร์ คือ

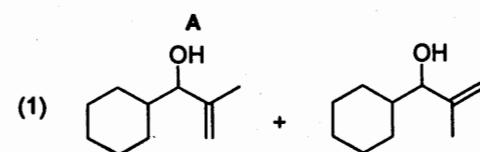
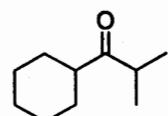
(1) ไอโซเมอร์ชนิดโครงสร้าง

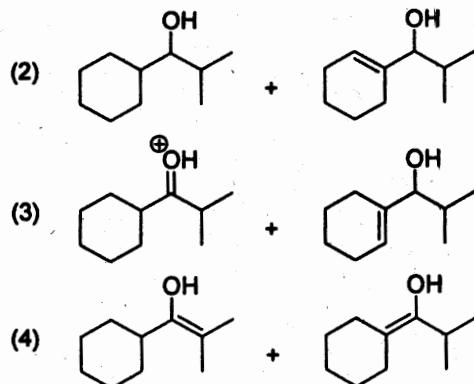
(2) ไอโซเมอร์โครงรูป

(3) ไอโซเมอร์เชิงเรขาคณิต

(4) ไม่มีข้อที่ถูก

34. A มีทอยโ去买อร์สองแบบ ไดแก่ข้อใด





35. ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยไฮโดรเจนในแอลดีไฮด์และค์โทนเกิดผ่านอนุ楣อิสระ

- (1) ถูก (2) ผิด

36. ที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาแอลดอต ข้อใดไม่ถูกต้อง

- (1) เริ่มปฏิกิริยาด้วยเบส
 (2) แอลดีไฮด์หรือค์โทนทำปฏิกิริยาผ่านอินดอล
 (3) ได้ γ -hydroxyaldehyde หรือ ketone
 (4) ในปฏิกิริยามีการสร้างพันธะ C-C ใหม่

37. ปฏิกิริยา Baeyer-Villiger oxidation

- (1) เป็นปฏิกิริยาที่ออกซิไดส์ค์โทน
 (2) ผลปฏิกิริยาที่ได้ให้ออกซิเจน
 (3) รีเอเจนต์ที่ใช้คือการดิเพอร์ออกซี (peroxyacids)
 (4) มีการย้ายหมุนที่มีการแทนที่มาก
 (5) ถูกทุกข้อ

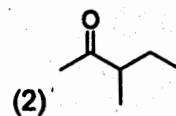
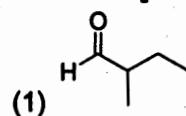
38. สารที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{10}O$ ซึ่งถูกเรียกว่าไฮดรอกอซอลปัจจุบันมีกี่ชนิด

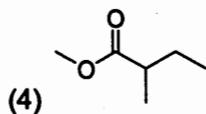
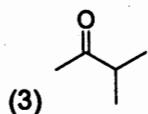
- (1) 2 (2) 3 (4) 4 (4) 5

39. สารที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{10}O$ ซึ่งถูกเรียกว่าไฮดรอกอซอลทุติยภูมิ มีกี่ชนิด

- (1) 2 (2) 3 (4) 4 (4) 5

40. สารใดเมื่อถูกเรียกว่าด้วย $LiAlH_4$ ให้ 3-methyl-2-pentanol





41. สารใดต่อไปนี้ให้ผลกอชอร์ตดิยภูมิเมื่อทำปฏิกิริยากับ CH_3MgBr

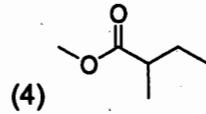
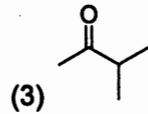
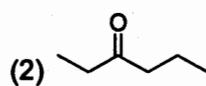
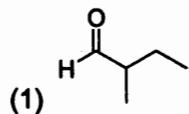
(1) 2-methylpentanal

(2) cyclopentanecarbaldehyde

(3) butyraldehyde

(4) 3-heptanone

42. สารใดต่อไปนี้ทำปฏิกิริยากับสารละลายทอลเคนส์แล้วให้เหลือง



43. สารใดในข้อ 42 ให้ตะกอนสีเหลืองของ CHI_3 เมื่อทำปฏิกิริยากับ I_2 ใน NaOH

44. ผลปฏิกิริยาต่อไปนี้คือสารใด

