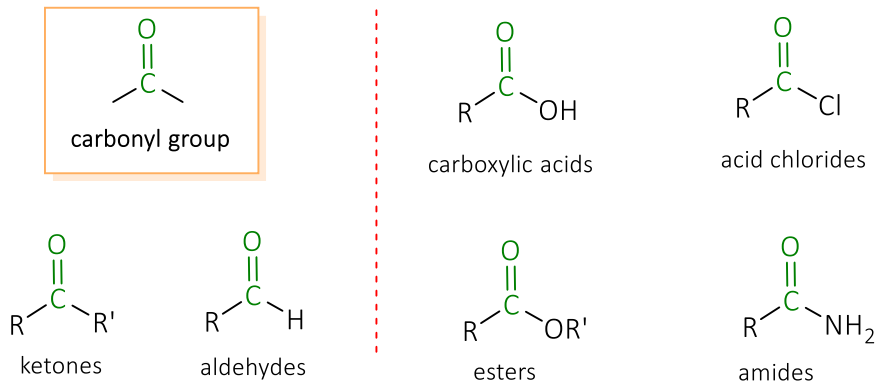


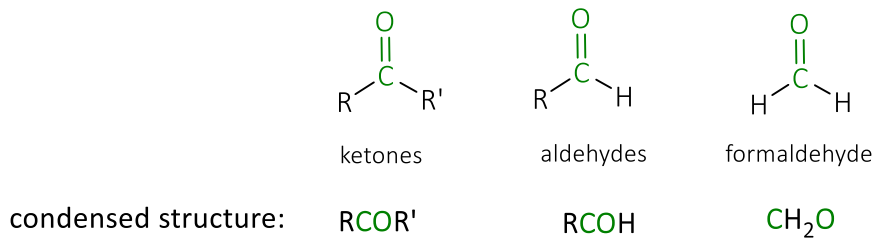
## บทที่ 9 อัลดีไฮด์และคีโตน

### 9.1 บทนำ



ภาพที่ 9.1 ชนิดของสารประกอบคาร์บอนิล

### 9.2 โครงสร้างของอัลดีไฮด์และคีโตน



ภาพที่ 9.2 โครงสร้างทั่วไป สูตรแบบย่อของคีโตน อัลดีไฮด์ และ ฟอรัลมาดีไฮด์

คีโตน มีหมู่แอลคิล 2 หมู่เกาะที่หมู่คาร์บอนิล  
อัลดีไฮด์ มีหมู่แอลคิล 1 หมู่และ 1 ไฮโดรเจน เกาะที่หมู่คาร์บอนิล

คีโตนและอัลดีไฮด์มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน และมีคุณสมบัติบางอย่างที่เหมือนกัน แต่...

- อัลดีไฮด์จะมีความว่องไวในการถูกนิวคลีโอไฟล์ (nucleophiles) เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลได้ไวกว่าคีโตน
- สาเหตุเนื่องจากไดโพลโมเมนต์ของพันธะคู่ของหมู่คาร์บอนิลมีค่ามาก อันเป็นผลมาจาก...

- ✓ ในกรณีของคีโตนที่หมู่ที่มาเกาะทั้งสองข้างเป็นหมู่อัลคิล ซึ่งเป็นหมู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเยอะจึงสามารถให้อิเล็กตรอนไปที่คาร์บอนอะตอมได้ทำให้คาร์บอนมีความเป็นอิเล็กโตรฟิลิกน้อยลง
- ✓ ในขณะที่เดียวกัน อัลดีไฮด์มีหมู่อัลคิลเพียง 1 หมู่จึงเสมือนว่าให้อิเล็กตรอนกับคาร์บอนได้น้อยกว่า คาร์บอนของหมู่อัลดีไฮด์จึงมีความเป็นอิเล็กโตรฟิลิกมากกว่า

### 9.3. การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตน

สารจำพวกอัลดีไฮด์และคีโตนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

#### 9.3.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

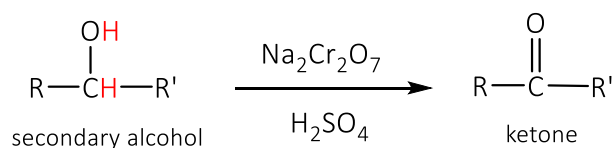
(Oxidation of alcohol)

##### 9.3.1.A การเตรียมคีโตนจาก 2° แอลกอฮอล์

(Secondary alcohol to ketone)

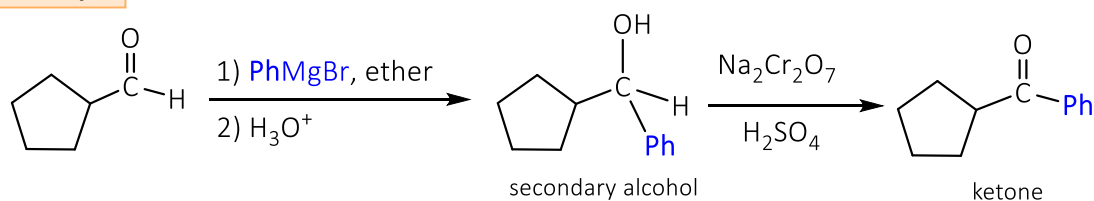
ถ้าออกซิไดซ์ 2° แอลกอฮอล์จะได้สารประกอบคีโตนออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์

##### Oxidation of 2° alcohol



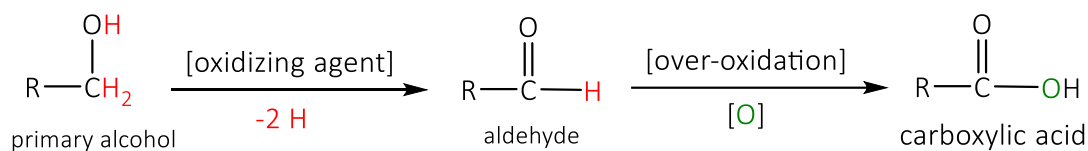
ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน 2° แอลกอฮอล์ เป็นคีโตนดังแสดง

##### Example



☐ โครเมียมไดโครเมต ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ในสารละลายกรดซัลฟูริกนี้ถือเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง

ถ้าภายใต้ปฏิกิริยาเดียวกันนี้ แต่เปลี่ยนจาก 2° แอกอฮอล์ เป็น 1° แอกอฮอล์จะไม่ได้อัลดีไฮด์เป็นสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากอัลดีไฮด์ไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงมาก หลังจาก 1° แอกอฮอล์ถูกออกซิไดส์เป็นอัลดีไฮด์แล้วจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้ง่ายมากปรากฏการณ์นี้เรียกว่าเกิด over-oxidation

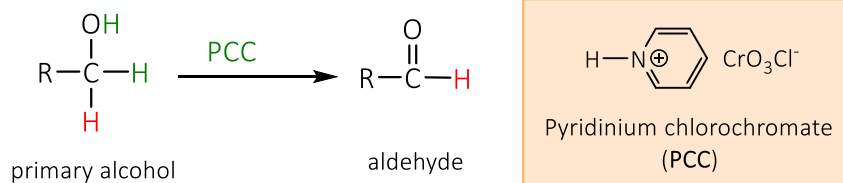


### 9.3.1B การเตรียมอัลดีไฮด์จาก 1° แอกอฮอล์

(Primary alcohol to aldehyde)

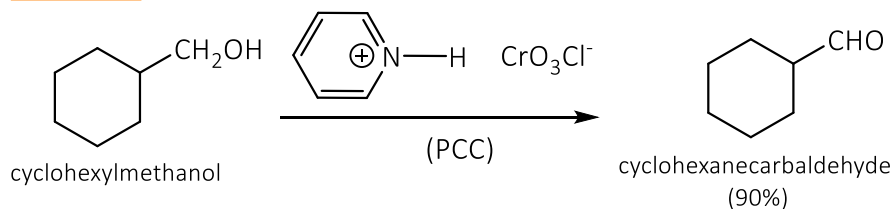
☐ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด over-oxidation ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก จึงมีการใช้ตัวออกซิไดซ์ที่อ่อนลงนั่นคือ พิริดีเนียมคลอโรโครเมต (Pyridinium chlorochromate, PCC)

#### Oxidation of 1° alcohol



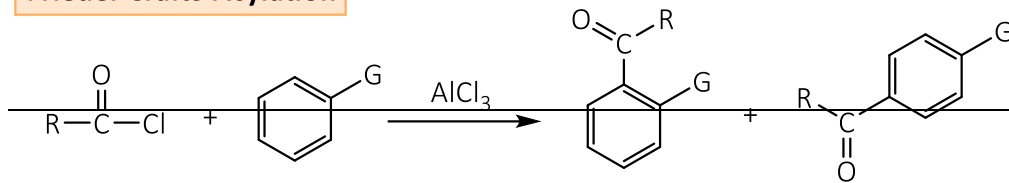
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1° แอกอฮอล์โดยใช้ PCC นั้นจะให้สารผลิตภัณฑ์เป็นอัลดีไฮด์โดยไม่เกิด over-oxidation ดังตัวอย่างปฏิกิริยาดังแสดง

#### Example



### 9.3.3 Friedel-Crafts Acylation

#### Friedel-Crafts Acylation



R = alkyl / aryl;

G = hydrogen, electron-donating group, halogen

รายละเอียดและกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้กล่าวไว้ในบทของอะโรมาติก

### 9.3.6 การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนจากไนไตรล์ (Nitriles)

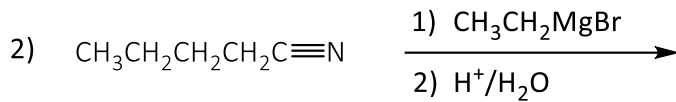
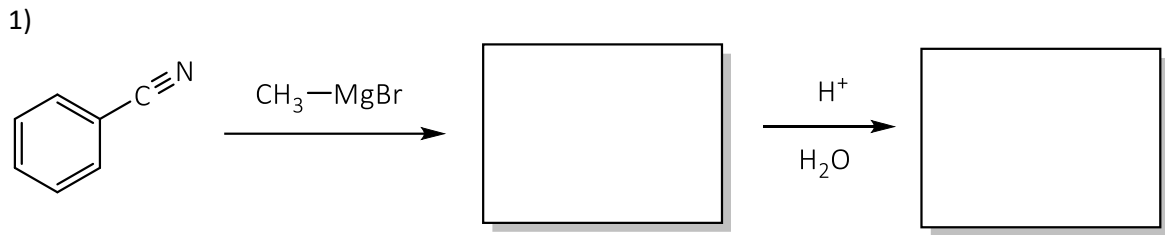
สารประกอบไนไตรล์ ( $R-C\equiv N$ ) คืออัลคิลที่มีหมู่  $-C\equiv N$  เป็นหมู่ฟังก์ชัน สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมคีโตนและอัลดีไฮด์ได้

#### 9.3.6A การเตรียมคีโตนจากไนไตรล์

ในการเปลี่ยนหมู่ไนไตรล์ให้เป็นคีโตนนั้น จะให้ไนไตรล์ทำปฏิกิริยากับกริญญารีเอเจนต์ (Grignard reagent)

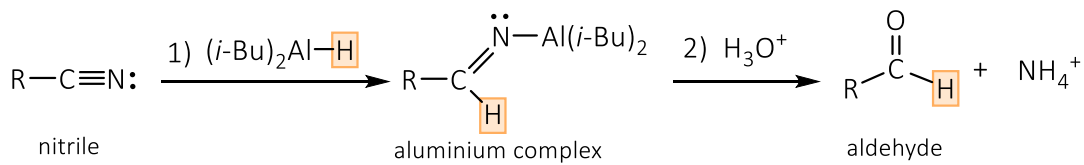
ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมคีโตนจากไนไตรล์โดยใช้กริญญารีเอเจนต์ แสดงด้านล่าง

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



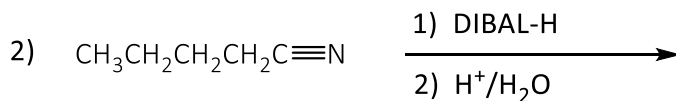
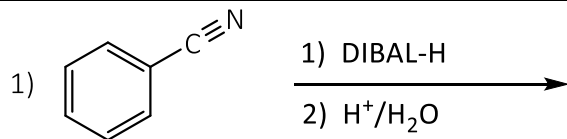
9.3.6B การเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไตรล์

สารประกอบไนไตรล์สามารถถูกรีดิวซ์ (ถูกเติม H) ได้ด้วยการให้ทำปฏิกิริยากับ Diisobutylaluminum hydride, เขียนเป็นสูตรอย่างย่อได้  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  หรือ **DIBAL-H** ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์



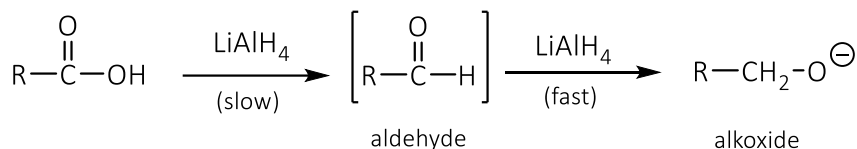
ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไตรล์โดยใช้ DIBAL-H แสดงดังตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



### 9.3.7 การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนจากเอสเทอร์

- ❑ โดยปกติถ้าใช้ตัวรีดิวซ์ที่แรง เช่น  $\text{LiAlH}_4$  จะเปลี่ยนจากกรดคาร์บอกซิลิกไปเป็นแอลกอฮอล์เลยไม่สามารถหยุดที่อัลดีไฮด์ได้
- ❑ เพราะในสถานะที่มีตัวรีดิวซ์อยู่ในปฏิกิริยา พร้อมกับในปฏิกิริยามีทั้งอัลดีไฮด์และกรดคาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์จะว่องไวต่อการถูกรีดิวซ์มากกว่ากรดคาร์บอกซิลิก



#### 9.3.7A การเตรียมอัลดีไฮด์

อัลดีไฮด์สามารถเตรียมได้จากเอสเทอร์

#### เอสเทอร์

ในกรณีของเอสเทอร์ก็เช่นเดียวกับกรดคาร์บอกซิลิก ถ้าใช้ตัวรีดิวซ์ที่แรงเกินไปก็จะรีดิวซ์เกินจนได้แอลกอฮอล์

- ❑ Diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H) เป็นตัวรีดิวซ์แบบอ่อนที่เหมาะสมในการรีดิวซ์เอสเทอร์ไปเป็นอัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิ  $-78^\circ\text{C}$  (อย่าลืมว่าพวกตัวรีดิวซ์จะให้  $\text{H}^-$  มาทำปฏิกิริยา)
- ❑ DIBAL-H ที่เย็นจะไม่รีดิวซ์อัลดีไฮด์ต่อเมื่อเกิดอัลดีไฮด์ขึ้นในปฏิกิริยา

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์จากเอสเทอร์โดยใช้ DIBAL-H แสดงในปฏิกิริยาด้านล่าง

#### Example

## 9.3.7B การสังเคราะห์คีโตน

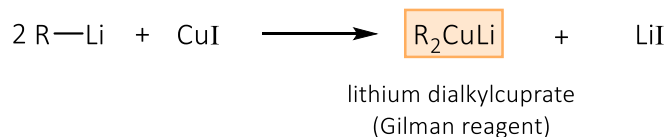
- ในการเตรียมคีโตนจากเอสเทอร์หรือแอซิดคลอไรด์นั้นจะทำการเติม  $R^-$  ลงไปที่หมู่คาร์บอนิลโดยใช้กริญาหรือไม่กี่อแกโนลิเทียมรีเอเจนต์
- การเติมหมู่  $R^-$  คิดเสมือนเป็นการเติม  $H^-$

เพื่อให้การเติมหมู่  $R^-$  หยุดลงที่คีโตนโดยไม่เกิดปฏิกิริยาการเติมต่อไปที่คีโตนอีก ออแกโนเมทาลิรีเอเจนต์ที่ใช้จะต้องมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์น้อยลง กล่าวคือ ต้องยังทำปฏิกิริยาอย่างว่องไวกับแอซิดคลอไรด์แต่ทำปฏิกิริยากับคีโตนได้ช้า

- Lithium dialkylcuprates [ $R_2CuLi$ ] จึงถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหานี้ Lithium dialkylcuprates หรืออาจเรียกว่า Gilman reagent จะให้  $R^-$  เป็นนิวคลีโอไฟล์ โดยจะทำปฏิกิริยาอย่างว่องไวกับแอซิดคลอไรด์แต่จะไม่ทำปฏิกิริยากับคีโตน

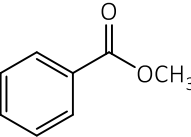
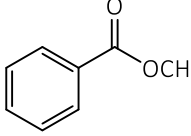
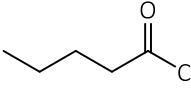
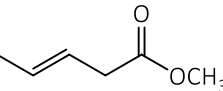
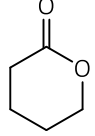
Conversion of  $R'COCl$  to  $R'COR$

Lithium dialkylcuprates เป็นสารที่ต้องเตรียมแล้วใช้ทันที สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลลิเทียม (2 equivalents) กับ  $CuI$  ปฏิกิริยาดังแสดง



ตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่างเป็นตัวอย่างการสังเคราะห์คีโตนจากแอซิดคลอไรด์

## แบบฝึกหัดระหว่างเรียน |

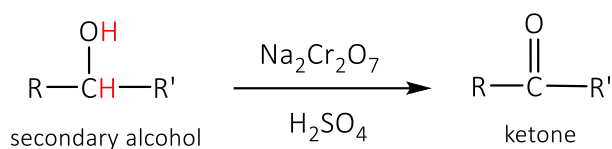
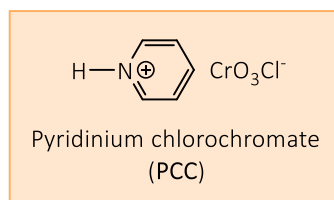
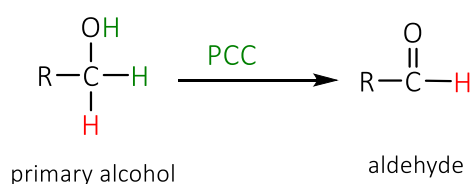
- 1)   $\xrightarrow[2) \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}]{1) \text{NaBH}_4}$
- 2)   $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{DIBAL-H, } -78^\circ\text{C}}$
- 3)   $\xrightarrow{(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CuLi}}$
- 4)   $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{DIBAL-H, } -78^\circ\text{C}}$
- 5)   $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{DIBAL-H, } -78^\circ\text{C}}$



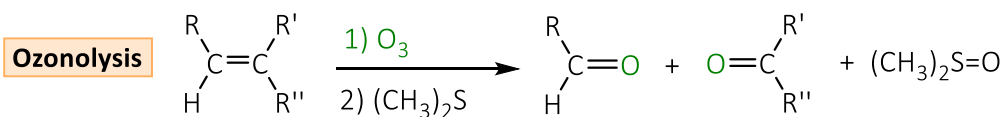
## ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

## SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones

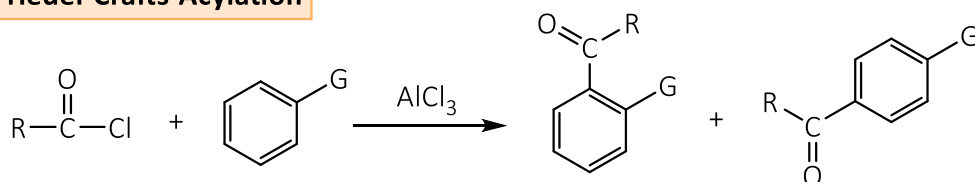
## [1] ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

**2° alcohol → ketones****1° alcohol → aldehydes**

## [2] ปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของอัลคีน (หัวข้อ 7.3.5B)



## [3] Friedel-Crafts acylation (หัวข้อ 9.3.1.5)

**Friedel-Crafts Acylation**

R = alkyl / aryl;

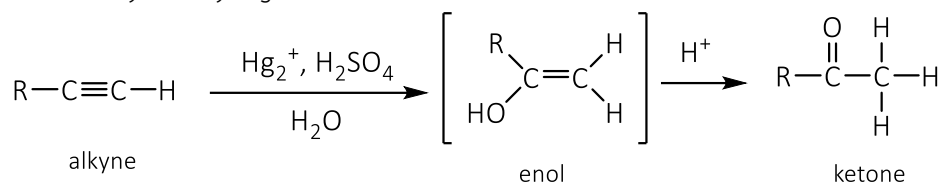
G = hydrogen, electron-donating group, halogen

ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

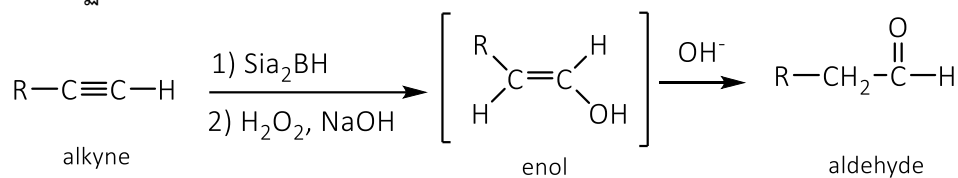
**SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones**

**[4] ปฏิกิริยาไฮเดรชันของอัลไคน์**

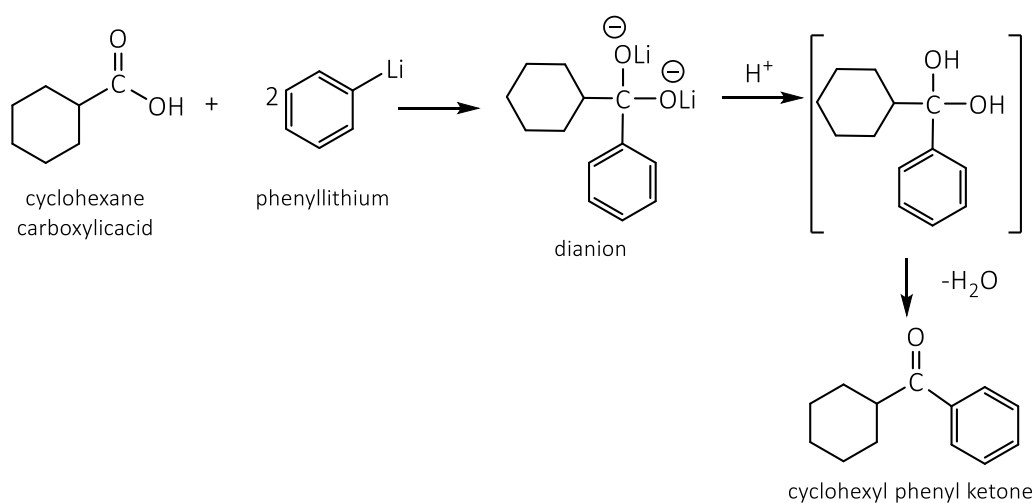
[4a] catalyzed by  $\text{HgSO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ผลิตภัณฑ์ Markovnikov)



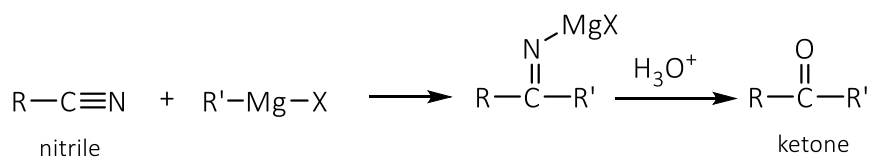
[4b] ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน



**[5] การเตรียมคีโตนจากการดัดแปลงซิลิกโดยใช้ organolithium compound**



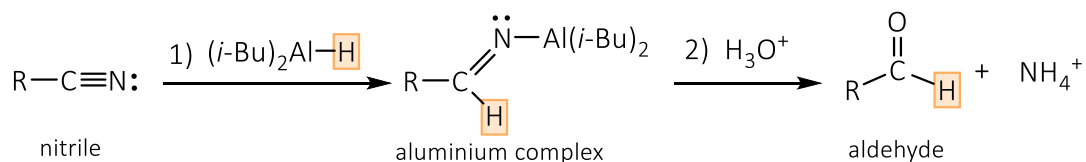
**[6] การเตรียมคีโตนจากไนไตรล์**



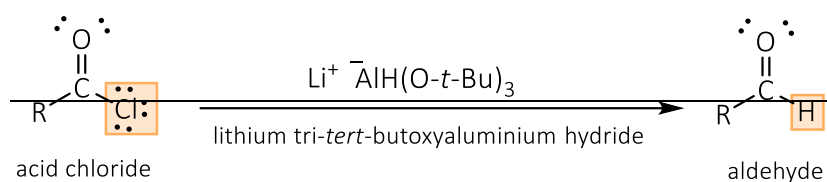
## ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

## SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones

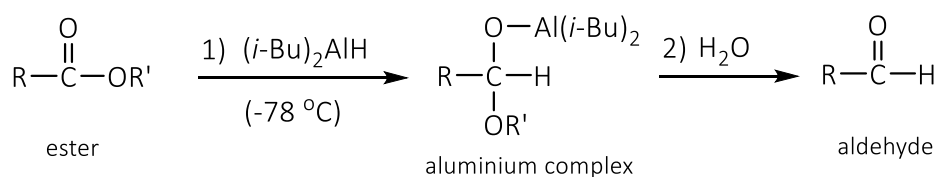
## [7] การเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไตรล์



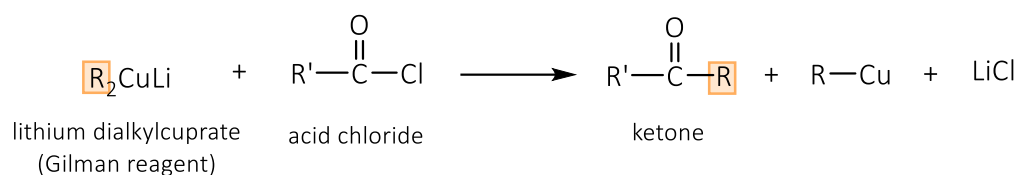
## [8] การเตรียมอัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยารีดักชันของแอซิดคลอไรด์



## [9] การเตรียมอัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยารีดักชันของเอสเทอร์



## [10] การสังเคราะห์คีโตนจากแอซิดคลอไรด์โดยใช้ organocuprates



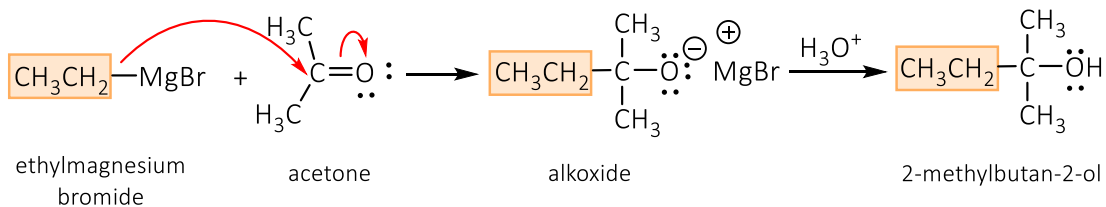
## 9.4 ปฏิกริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

- ปฏิกริยาอัลดีไฮด์หรือคีโตนมีปฏิกริยามากมาย แต่หลักๆ ปฏิกริยาจะเกิดที่หมู่คาร์บอนิล อันเนื่องมาจากความเป็นอิเล็กโตรฟิลิกของคาร์บอนตรงหมู่คาร์บอนิล

### 9.4.1 ปฏิกริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ลงในอัลดีไฮด์และคีโตน

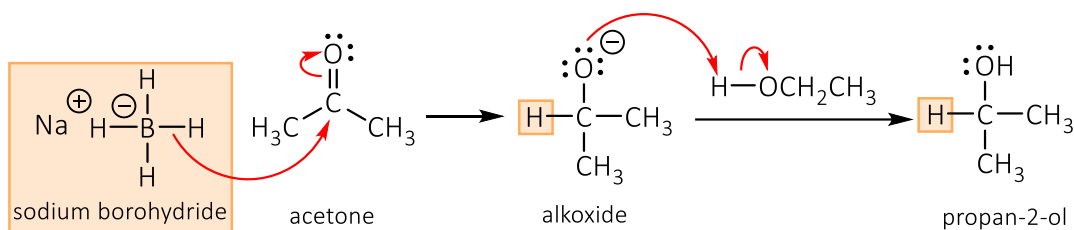
#### กริยาเป็นนิวคลีโอไฟล์

ในปฏิกริยาก่อนหน้านี้อาจได้เห็นตัวอย่างของปฏิกริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์มาหลายปฏิกริยา อาทิ ปฏิกริยาการเติมหมู่อัลคิลลงในอัลดีไฮด์คีโตนโดยใช้กริยาเรเอเจนต์ (ให้ R) เข้าชนที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลเกิดเป็นอัลคอกไซด์แอนไอออน ตามด้วยการ protonation โดยกรดจะได้แอลกอฮอล์ออกมา



#### ไฮไดรด์ (H<sup>-</sup>) เป็นนิวคลีโอไฟล์

รีเอเจนต์ที่จะให้ H<sup>-</sup> เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าชนที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้กล่าวไปก่อนหน้านี้คือ NaBH<sub>4</sub> ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการเปลี่ยนอัลดีไฮด์คีโตนให้กลายเป็นแอลกอฮอล์ NaBH<sub>4</sub> จะให้ H<sup>-</sup> ทำปฏิกริยากับหมู่คาร์บอนิลได้เป็นอัลคอกไซด์ (alkoxide) ตามด้วยการถูก protonated ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ ดังแสดง



#### H<sub>2</sub>O เป็นนิวคลีโอไฟล์

น้ำถือว่าเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน การที่จะเติมน้ำเข้าไปที่หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์คีโตนนั้นสามารถทำได้ในสภาวะที่เป็นกรด

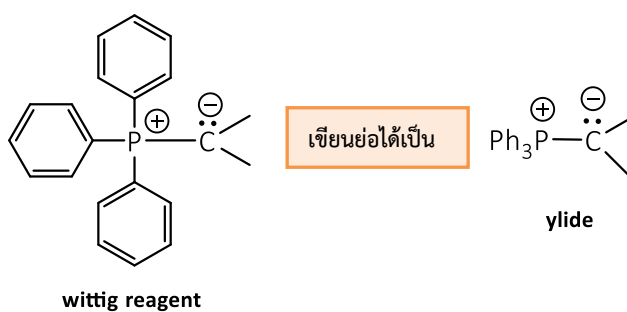
#### 9.4.2 ปฏิกริยาวิทติก

(Wittig reaction)

- ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาการเตรียมอัลคีนจากอัลดีไฮด์หรือคีโตน
- โดยให้อัลดีไฮด์คีโตนทำปฏิกริยากับ ฟอสฟอรัสอิลลิต (phosphorus ylide)
- ปฏิกริยาวิทติกนี้อาจมองเสมือนว่าเป็นการเปลี่ยนพันธะ  $C=O$  ของหมู่คาร์บอนิลไปเป็น  $C=C$

### 9.4.2A ฟอสฟอรัสอิลลิตและการเตรียมฟอสฟอรัสอิลลิต

- ☐ ฟอสฟอรัสอิลลิตเป็นสปีชีส์ที่มี C อะตอมที่มีประจุลบสร้างพันธะกับ P ที่มีประจุบวก โดยทั้งสองอะตอมมีอิเล็กตรอนครบแปดตามกฎออกเตต
- ☐ แต่หากพิจารณาทั้งโมเลกุลการที่มีประจุตรงข้ามกันอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน ทำให้ทั้งโมเลกุลเป็นกลาง (สุทธิแล้วไม่มีประจุ)



**Two resonance structure for wittig reagent**

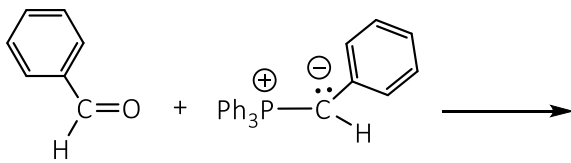
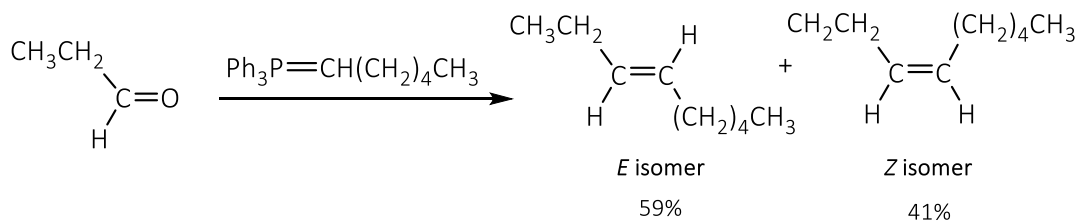
ฟอสฟอรัสอิลลิตสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง triphenylphosphine กับอัลคิลเฮไลด์จะได้ alkyltriphenylphosphonium salt เมื่อให้ phosphonium salt ทำปฏิกิริยากับเบสที่แรงปกติจะใช้บิวทิลลิเทียม มาดึงโปรตอนออกจากคาร์บอนอะตอมแล้วจะได้ฟอสฟอรัสอิลลิต

## 9.4.2B กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทิก

## MECHANISM 9.5 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทิก

ภาพที่ 9.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทิก

## Examples

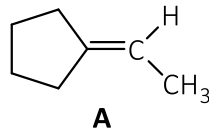


ข้อจำกัดของปฏิกิริยาวิทิกอย่างหนึ่งคือในกรณีที่เกิดสารผลิตภัณฑ์อัลคีนที่มีสเตอริโอเคมี (*E* กับ *Z* ไอโซเมอร์) ปฏิกิริยานี้จะให้ผลิตภัณฑ์ผสมของอัลคีนที่มีทั้ง *E* และ *Z* ไอโซเมอร์

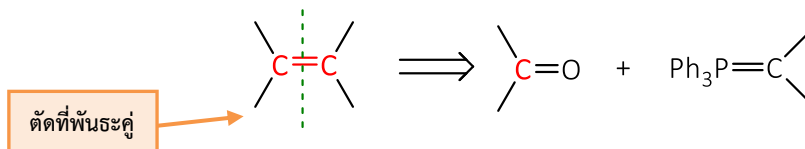
### 9.4.2C เทคนิคการวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิทติก (Retrosynthetic analysis)

**How to...** การวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิทติก

พิจารณาตัวอย่างการเตรียมสาร A โดยใช้ปฏิกิริยาวิทติก

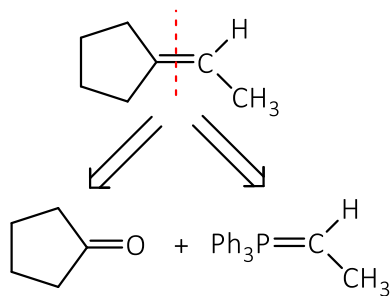


**ขั้นที่ [1]** ให้ลองตัดพันธะไพนระหว่าง C=C ออก แล้วลองให้ด้านหนึ่งเป็นคาร์บอนิลด้านหนึ่งเป็นฟอสฟอรัสอิลลิต

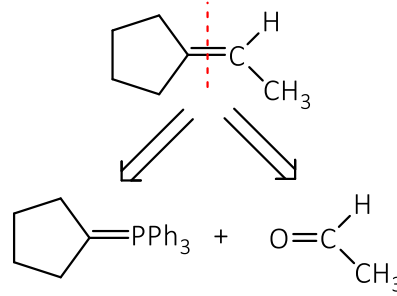


□ จะเห็นว่ามีหนทางที่จะใช้สารตั้งต้นได้ 2 ทาง แสดงเป็นแผนการสังเคราะห์ที่ [1] และ [2]

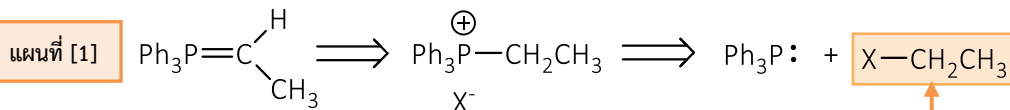
**แผนการสังเคราะห์ที่ [1]**



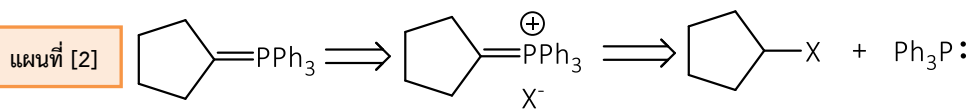
**แผนการสังเคราะห์ที่ [2]**



**ขั้นที่ [2]** ให้ลองเปรียบเทียบฟอสฟอรัสอิลลิต แผนการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดคือใช้ฟอสฟอรัสอิลลิตที่มีความเกะกะน้อย ซึ่งเตรียมมาจากอัลคิลเฮไลด์ที่เกะกะน้อย (unhindered alkyl halide)



1° อัลคิลเฮไลด์ เกิด  
ฟอสฟอรัส อิลลิต ได้ดีกว่า



2° อัลคิลเฮไลด์



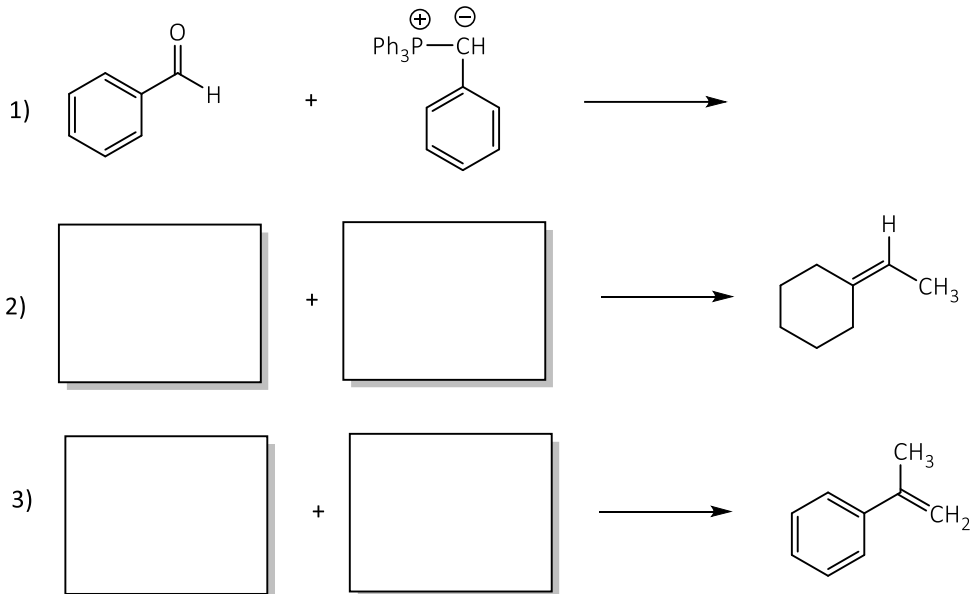
## How to...

## การวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิตติก

จะเห็นว่าแผนการสังเคราะห์ที่ [1] ใช้ 1° อัลคิลเฮไลด์เตรียมฟอสฟอรัสอัลลิลิต แต่แผนการสังเคราะห์ที่ [2] ใช้ 2° อัลคิลเฮไลด์ในการเตรียมฟอสฟอรัสอัลลิลิต triphenylphosphine เป็นรีเอเจนต์ที่มีความเกะกะสูงดังนั้น PPh<sub>3</sub> จึงอยากทำปฏิกิริยากับสารที่เกะกะน้อย 1° อัลคิลเฮไลด์มีความเกะกะน้อยกว่าจะให้ yield ของปฏิกิริยาได้มากกว่าเมื่อใช้ 2° อัลคิลเฮไลด์ในการเตรียมฟอสฟอรัสอัลลิลิต ดังนั้นแผนการสังเคราะห์ที่ 1 จึงมีความเป็นไปได้มากกว่า

เพื่อความชำนาญในการฝึกการเขียนแผนการสังเคราะห์ลองพิจารณาแบบฝึกหัดท้ายบท ข้อ 3) และ 4)

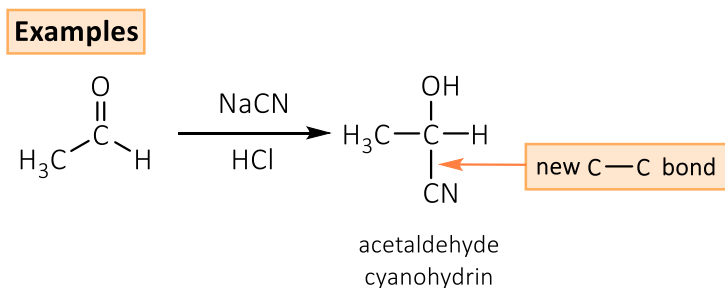
## แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



### 9.4.3 การสังเคราะห์ไซยาโนไฮไดริน (cyanohydrin) จากอัลดีไฮด์คีโตน

ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ของ HCN ลงในอัลดีไฮด์คีโตนจะได้อัลดีไฮด์คีโตนไซยาโนไฮไดริน

ปฏิกิริยานี้มีการเติมหมู่ CN เข้าไปเพื่อสร้างพันธะ C—C ขึ้นมาใหม่ ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเตรียมไซยาโนไฮไดริน ดังแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง



#### MECHANISM 9.6 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไซยาโนไฮไดริน

ภาพที่ 9.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ไซยาโนไฮไดริน

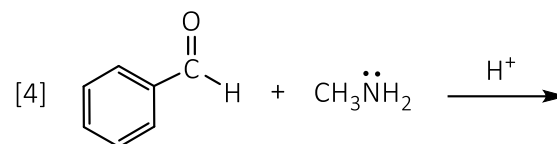
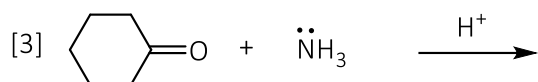
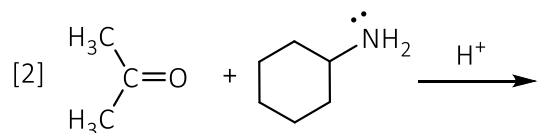
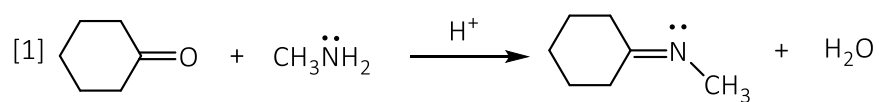
### 9.4.4 การเตรียมอิมีน

#### (Formation of imines)

เมื่อนำอัลดีไฮด์หรือคีโตนมาทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) หรือ 1° เอมีน (R-NH<sub>2</sub>) โดยมีการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นอิมีน (imine)

**Imine formation**

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอิมินจากอัลดีไฮด์คีโตนแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

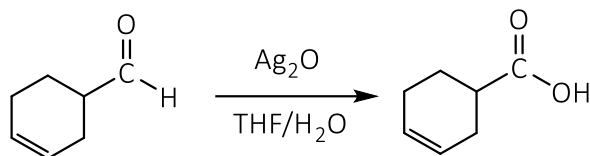
**Examples**

**MECHANISM 9.7 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมอิมมีนจากอัลดีไฮด์คีโตน****9.4.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลดีไฮด์**

อัลดีไฮด์มีคุณสมบัติที่ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายซึ่งต่างจากคีโตน อัลดีไฮด์สามารถถูกออกซิไดส์ได้จากตัวออกซิไดส์ต่างๆ ไป อาทิ  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  เป็นต้น เนื่องด้วยความสะดวกต่อการถูกออกซิไดส์ของอัลดีไฮด์

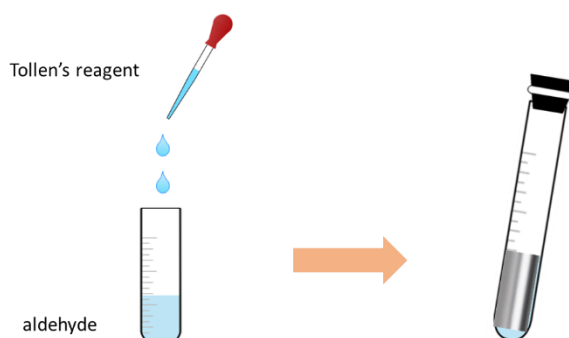
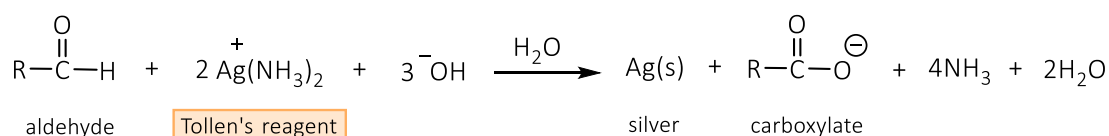
**Oxidation of aldehyde**

ด้วยคุณสมบัติของอัลดีไฮด์นี้เองที่สามารถใช้ตัวออกซิไดส์แบบอ่อนๆ เช่น  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในการทำปฏิกิริยาได้ โดยตัวออกซิไดส์แบบอ่อนๆ นี้จะไม่ไปทำปฏิกิริยารบกวนหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ดังตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่างจะเห็นว่าสารที่มีทั้งอัลดีไฮด์และอัลคีนอยู่ในโมเลกุลเดียวกันมีเฉพาะแค่อัลดีไฮด์ที่ถูกออกซิไดส์แต่อัลคีนจะไม่ถูกออกซิไดส์

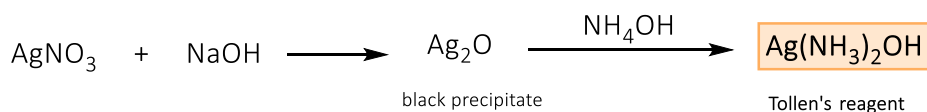
**Example**

การทดสอบของ Tollens (Tollens test) หรืออีกชื่อหนึ่งคือ silver-mirror test

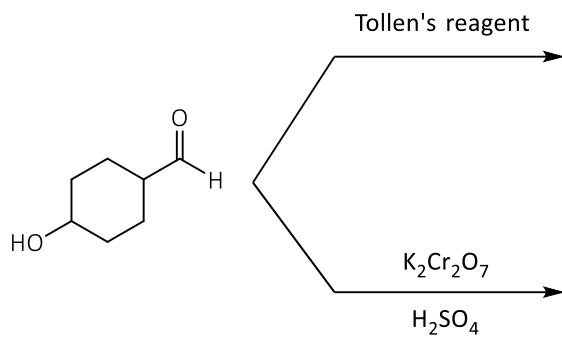
- ❑ เป็นการใช้ซิลเวอร์ไอออนทำปฏิกิริยาออกซิเดชันอัลดีไฮด์จะให้ตะกอนสีเงินมันวาวเกิดขึ้นเป็น by-product
- ❑ การทดสอบนี้เตรียมได้โดยใส่สารละลายผสมของซิลเวอร์-แอมโมเนีย หรือรู้จักกันในนาม Tollens รีเอเจนต์ ลงไปในหลอดทดลองที่บรรจุสารตัวอย่างที่ไม่ทราบหมู่ฟังก์ชัน ถ้าในสารตัวอย่างนั้นเป็นอัลดีไฮด์ อัลดีไฮด์จะรีดิวซ์  $\text{Ag}^+$  ไปเป็นโลหะ Ag ในรูปแบบของกระจกเงินเคลือบอยู่ที่หลอดทดลอง

**Reaction of aldehydes with Tollens's reagent**

Tollens รีเอเจนต์จะต้องเตรียมแล้วใช้ทันทีจึงจะเกิดปฏิกิริยา ส่วนผสมของ Tollens รีเอเจนต์ ประกอบด้วย  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  และ  $\text{NH}_4\text{OH}$  โดยนำสารละลายเบส  $\text{NaOH}$  หยดใส่สารละลาย  $\text{AgNO}_3$  จะมีตะกอนสีดำของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เกิดขึ้นจากนั้น ค่อยๆ หยดสารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  จนสารละลายกลับมาใสอีกครั้งจะได้ Tollens รีเอเจนต์  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$  ปฏิกิริยาการเตรียม Tollens รีเอเจนต์ดังแสดง

**Preparation of Tollens's reagent**

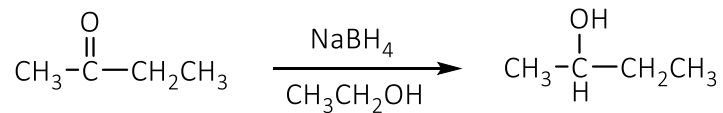
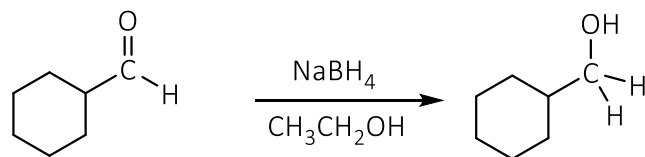
## แบบฝึกหัดระหว่างเรียน



## 9.4.6 ปฏิกิริยารีดักชันของอัลดีไฮด์คีโตน

อัลดีไฮด์และคีโตนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้  $\text{NaBH}_4$  ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ รายละเอียดได้กล่าวไว้ในบท Alcohol

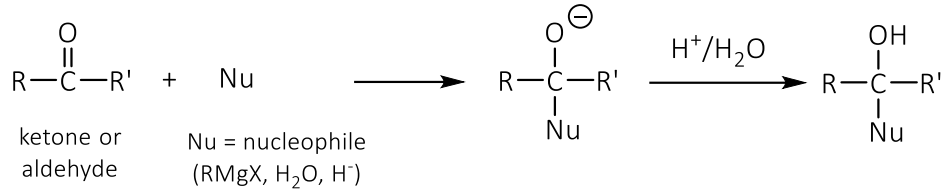
## Examples



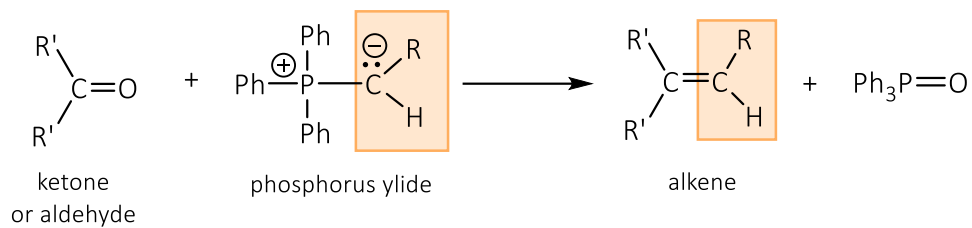
ตารางที่ 9.2 สรุปปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

**SUMMARY** | Reactions of aldehydes and ketones

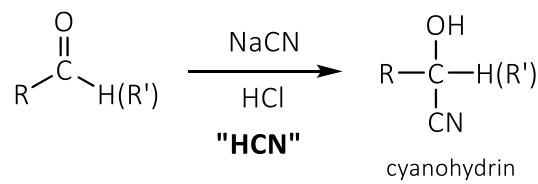
[1] ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ลงในอัลดีไฮด์และคีโตน



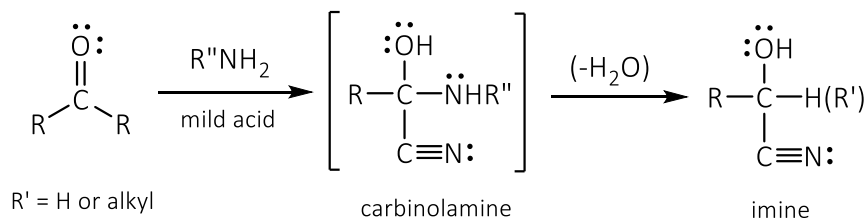
[2] ปฏิกิริยาวิทติก



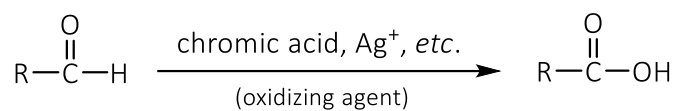
[3] การสังเคราะห์ไฮยาโนไฮดริน (cyanohydrin) จากอัลดีไฮด์คีโตน



[4] การเตรียมอิมีน



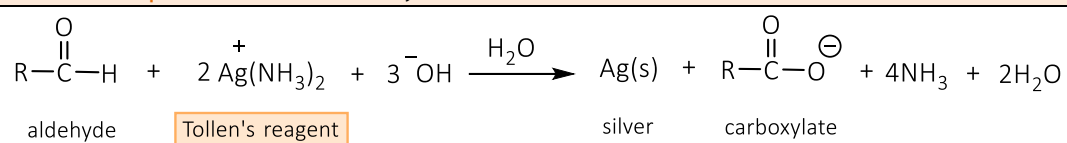
[5] ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลดีไฮด์



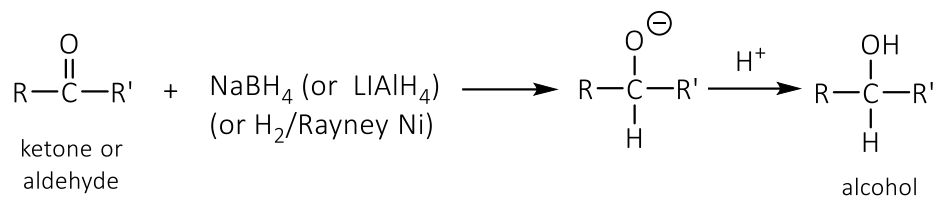
Silver-mirror test (Tollen's test)

ตารางที่ 9.2 สรุปปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

**SUMMARY** | Reactions of aldehydes and ketones



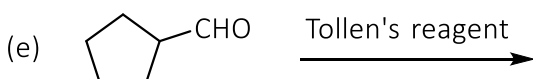
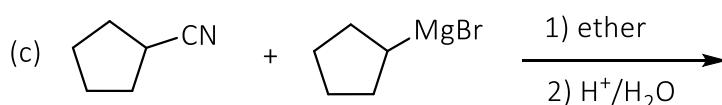
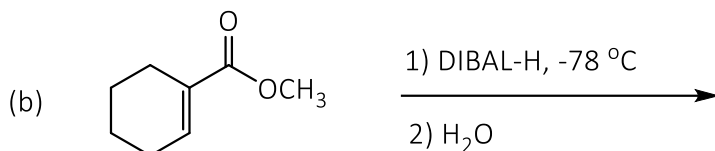
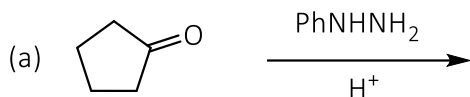
[6] ปฏิกิริยารีดักชันของอัลดีไฮด์คีโตน



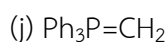
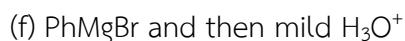
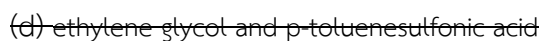
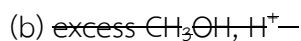
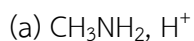


### แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 9

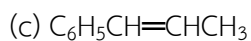
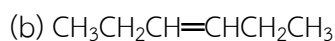
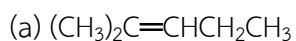
1) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์หลัก ในแต่ละปฏิกิริยาต่อไปนี้



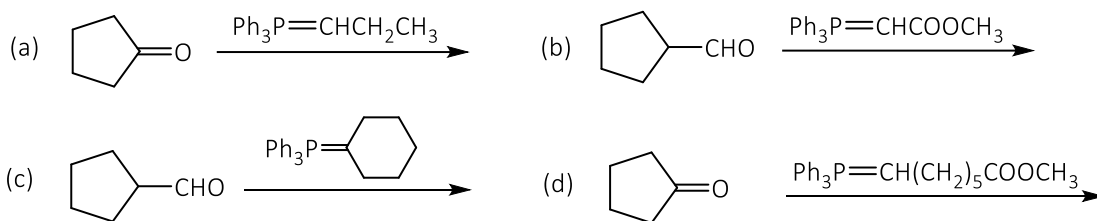
2) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ เมื่อ cyclohexanone ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้



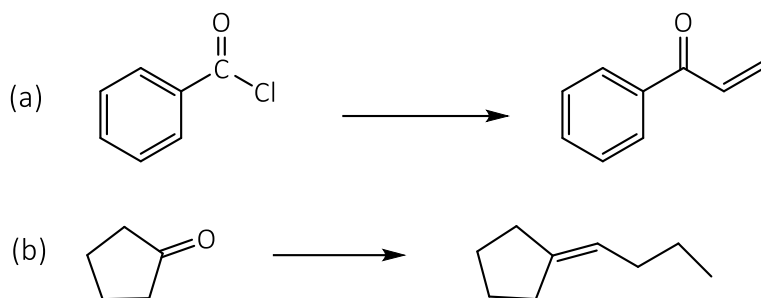
3) จงทำนายสารตั้งต้นในปฏิกิริยาวิทติคของสารผลิตภัณฑ์ต่อไปนี้



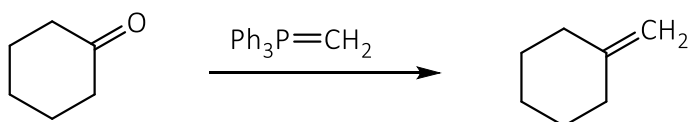
- 4) จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ของแต่ละปฏิกิริยารีดอกซ์ที่แสดงดังต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนสเตอริโอของสารผลิตภัณฑ์



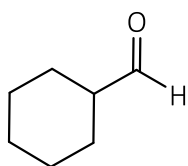
- 5) จงแสดงวิธีการสังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้ ให้ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ในแต่ละข้อ



- 6) จงเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาในแต่ละข้อ



- 7) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ เมื่อ cyclohexanecarbaldehyde ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ดังต่อไปนี้



cyclohexanecarbaldehyde

- (a)  $\text{PhMgBr}$ , then  $\text{H}_3\text{O}^+$                       (b) Tollens reagent  
 (c)  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ , then  $\text{KOH}$ , heat              (d) excess ethanol and acid  
 (e)  $\text{NaBH}_4$

เอกสารอ้างอิง

Smith, J. (2010). *Organic Chemistry*: McGraw-Hill Education.

Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. (2009). *Organic Chemistry*: John Wiley & Sons.

Wade, L. G. (2013). *Organic Chemistry*: Pearson Education, Inc.