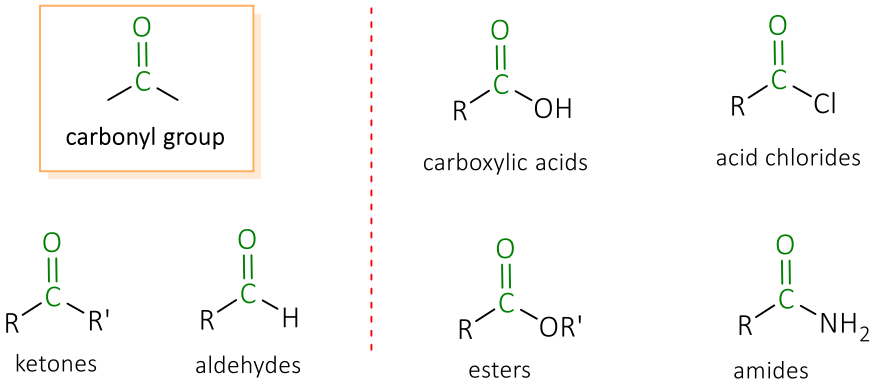
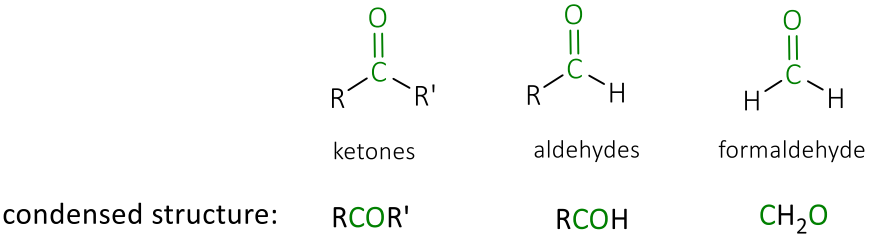
บทที่ 9
อัลดีไฮด์และคีโตน

9.1 บทนำ



ภาพที่ 9.1 ชนิดของสารประกอบคาร์บอนิล

9.2 โครงสร้างของอัลดีไฮด์และคีโตน



ภาพที่ 9.2 โครงสร้างทั่วไป สูตรแบบย่อของคีโตน อัลดีไฮด์ และ ฟอร์มาลดีไฮด์

คีโตน มีหมู่อัลคิล 2 หมู่เกาะที่หมู่คาร์บอนิล
อัลดีไฮด์ มีหมู่อัลคิล 1 หมู่และ 1 ไฮโดรเจน เกาะที่หมู่คาร์บอนิล

คีโตนและอัลดีไฮด์มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน และมีคุณสมบัติบางอย่างที่เหมือนกัน แต่...

- ❑ อัลดีไฮด์จะมีความว่องไวในการถูกนิวคลีโอไทด์ (nucleophiles) เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลได้ไวกว่าคีโตน
- ❑ สาเหตุเนื่องจากไดโพล์โมเมนต์ของพันธะคู่ของหมู่คาร์บอนิลมีค่ามาก อันเป็นผลมาจาก...

- ✓ ในกรณีของคีโตนที่หมู่ที่มาเกาะทั้งสองข้างเป็นหมู่อัลคิล ซึ่งเป็นหมู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเยอะจึงสามารถให้อิเล็กตรอนไปที่คาร์บอนอะตอมได้ทำให้คาร์บอนมีความเป็นอิเล็กโทรฟิลิกน้อยลง
- ✓ ในขณะเดียวกัน อัลดีไฮด์มีหมู่อัลคิลเพียง 1 หมู่จึงเสมือนว่าให้อิเล็กตรอนกับคาร์บอนได้น้อยกว่า คาร์บอนของหมู่อัล-ดีไฮด์จึงมีความเป็นอิเล็กโทรฟิลิกมากกว่า

9.3. การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตน

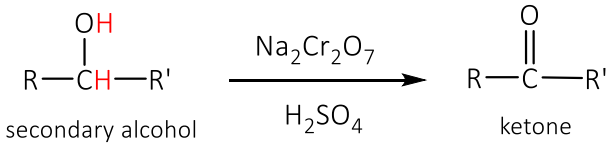
สารจำพวกอัลดีไฮด์และคีโตนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

9.3.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ (Oxidation of alcohol)

9.3.1.A การเตรียมคีโตนจาก 2° แอกอฮอล์ (Secondary alcohol to ketone)

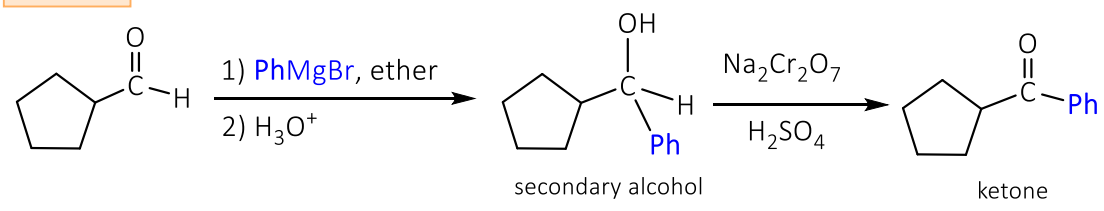
ถ้าออกซิไดซ์ 2° แอกอฮอล์จะได้สารประกอบคีโตนออกมาเป็นสารผลิตภัณฑ์

Oxidation of 2° alcohol



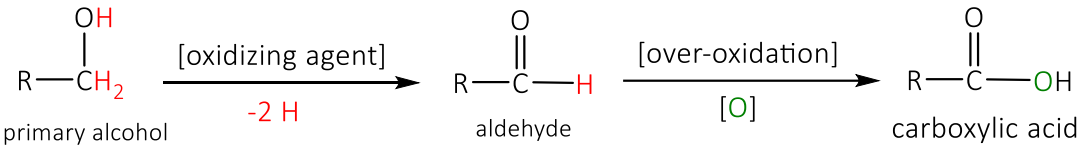
ตัวอย่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน 2° แอกอฮอล์ เป็นคีโตนดังแสดง

Example



❑ โซเดียมไดโครเมต ($Na_2Cr_2O_7$) ในสารละลายกรดซัลฟูริกนี้ถือเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง

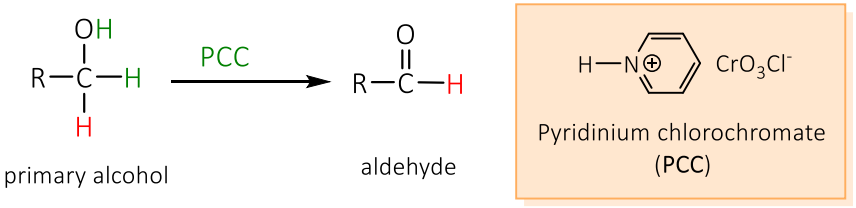
ถ้าภายใต้ปฏิกิริยาเดียวกันนี้ แต่เปลี่ยนจาก 2° แอกอฮอล์ เป็น 1° แอกอฮอล์จะไม่ได้อัลดีไฮด์เป็นสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากอัลดีไฮด์ไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงมาก หลังจาก 1° แอกอฮอล์ถูกออกซิไดส์เป็นอัลดีไฮด์แล้วจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้ง่ายมากปรากฏการณ์นี้เรียกว่าเกิด over-oxidation



9.3.1B การเตรียมอัลดีไฮด์จาก 1° แอกอฮอล์ (Primary alcohol to aldehyde)

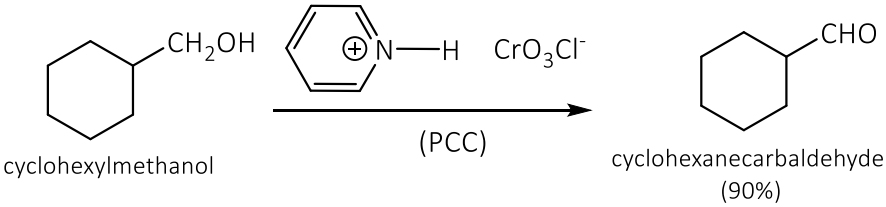
❑ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด over-oxidation ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก จึงมีการใช้ตัวออกซิไดซ์ที่อ่อนลงนั่นคือ พิริดิเนียมคลอโรโครเมต (Pyridinium chlorochromate, PCC)

Oxidation of 1° alcohol



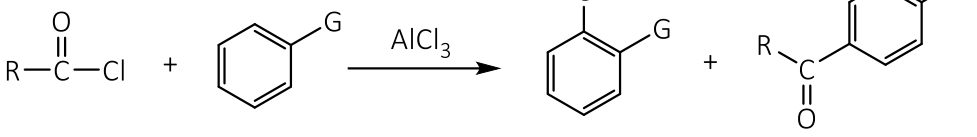
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 1° แอกอฮอล์โดยใช้ PCC นั้นจะให้สารผลิตภัณฑ์เป็นอัลดีไฮด์โดยไม่เกิด over-oxidation ดังตัวอย่างปฏิกิริยาดังแสดง

Example



9.3.3 Friedel-Crafts Acylation

Friedel-Crafts Acylation



R = alkyl / aryl;
G = hydrogen, electron-donating group, halogen

รายละเอียดและกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้กล่าวไว้ในบของอะโรมาติก

9.3.6 การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนจากไนไทรล์ (Nitriles)

สารประกอบไนไทรล์ (R–C≡N) คืออัลคิลที่มีหมู่ –C≡N เป็นหมู่ฟังก์ชัน สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมคีโตนและอัลดีไฮด์ได้

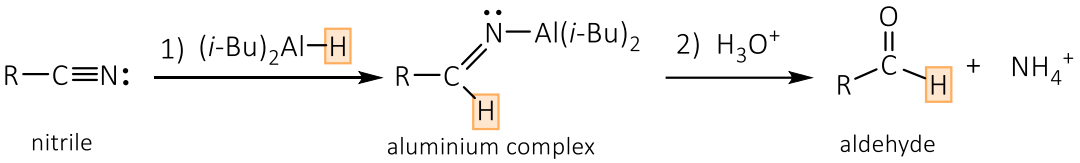
9.3.6A การเตรียมคีโตนจากไนไทรล์

ในการเปลี่ยนหมู่ไนไทรล์ให้เป็นคีโตนนั้น จะให้ไนไทรล์ทำปฏิกิริยากับกริญญารีเอเจนต์ (Grignard reagent)

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมคีโตนจากไนไทรล์โดยใช้กริญญารีเอเจนต์ แสดงด้านล่าง

9.3.6B การเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไทรล์

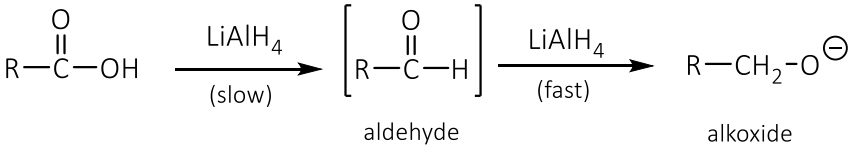
สารประกอบไนไทรล์สามารถถูกรีดิวซ์ (ถูกเติม H) ได้ด้วยการให้ทำปฏิกิริยากับ Diisobutylaluminum hydride, เขียนเป็นสูตรอย่างย่อได้ $(i\text{-Bu})_2AlH$ หรือ **DIBAL-H** ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์



ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไทรล์โดยใช้ DIBAL-H แสดงดังตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

9.3.7 การเตรียมอัลดีไฮด์และคีโตนจากแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

- ❑ โดยปกติถ้าใช้ตัวรีดิวซ์ที่แรง เช่น $LiAlH_4$ จะเปลี่ยนจากกรดคาร์บอกซิลิกไปเป็นแอลกอฮอล์เลยไม่สามารถหยุดที่อัลดีไฮด์ได้
- ❑ เพราะในสภาวะที่มีตัวรีดิวซ์อยู่ในปฏิกิริยา พร้อมกับในปฏิกิริยามีทั้งอัลดีไฮด์และกรดคาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์จะว่องไวต่อการถูกรีดิวซ์มากกว่ากรดคาร์บอกซิลิก



9.3.7A การเตรียมอัลดีไฮด์

อัลดีไฮด์สามารถเตรียมได้จากแอซิดคลอไรด์และเอสเทอร์

แอซิดคลอไรด์

จากปัญหาที่กล่าวมาจึงมีการเปลี่ยนกรดคาร์บอกซิลิกให้เป็นแอซิดคลอไรด์ (acid chloride) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่ว่องไวต่อการถูกรีดิวซ์มากกว่าอัลดีไฮด์

- ❑ แอซิดคลอไรด์จะมีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกรดคาร์บอกซิลิก (R–COOH) เพียงแต่ OH ถูกแทนที่ด้วย Cl (R–COCl)
- ❑ เราสามารถเปลี่ยนกรดคาร์บอกซิลิกให้กลายเป็นแอซิดคลอไรด์โดยให้ทำปฏิกิริยากับ $SOCl_2$ (รายละเอียดกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะกล่าวในบท carboxylic)

Conversion of RCOOH to RCOCl

ตัวรีดิวซ์ที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้คือ $LiAlH_4$ เป็นตัวรีดิวซ์ที่ค่อนข้างแรงจะรีดิวซ์กรดคาร์บอกซิลิกไปเป็นแอลกอฮอล์ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวรีดิวซ์ตัวใหม่ให้มีความแรงลดลง

- สาร Lithium tri-*tert*-butoxyaluminum hydride [**$LiAlH(O\text{-}t\text{-}Bu)_3$**] เป็นตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน
- **$LiAlH(O\text{-}t\text{-}Bu)_3$** ว่องไวต่อการรีดิวซ์แอซิดคลอไรด์มากกว่าอัลดีไฮด์ (คิดเสมือนว่า $LiAlH(O\text{-}t\text{-}Bu)_3$ จะให้ H^- ออกมาทำปฏิกิริยา) เมื่อเกิดอัลดีไฮด์ขึ้นในปฏิกิริยาจะไม่รีดิวซ์อัลดีไฮด์ต่อ

Conversion of RCOCl to RCOH

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์จากแอซิดคลอไรด์โดยใช้ Lithium tri-*tert*-butoxyaluminum hydride ดังแสดงในปฏิกิริยาด้านล่าง

เอสเทอร์

ในกรณีของเอสเทอร์ก็เช่นเดียวกับกรดคาร์บอกซิลิก ถ้าใช้ตัวรีดิวซ์ที่แรงเกินไปก็จะรีดิวซ์เกินจนได้แอลกอฮอล์

- Diisobutylaluminum hydride (**DIBAL-H**) เป็นตัวรีดิวซ์แบบอ่อนที่เหมาะสมในการรีดิวซ์เอสเทอร์ไปเป็นอัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิ -78 °C (อย่าลืมว่าพวกตัวรีดิวซ์จะให้ H^- มาทำปฏิกิริยา)
- DIBAL-H ที่เย็นจะไม่รีดิวซ์อัลดีไฮด์ต่อเมื่อเกิดอัลดีไฮด์ขึ้นในปฏิกิริยา

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์จากเอสเทอร์โดยใช้ DIBAL-H แสดงในปฏิกิริยาด้านล่าง

Example

9.3.7B การสังเคราะห์คีโตน

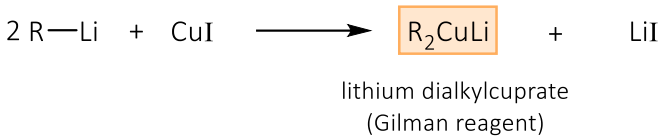
- ในการเตรียมคีโตนจากเอสเทอร์หรือแอซิดคลอไรด์นั้นจะทำการเติม R^- ลงไปที่หมู่คาร์บอนิลโดยใช้กริญญาหรือไม่ก็ออแกโนลิเทียมรีเอเจนต์
- การเติมหมู่ R^- คิดเสมือนเป็นการเติม H^-

เพื่อให้การเติมหมู่ R หยุดลงที่คีโตนโดยไม่เกิดปฏิกิริยาการเติมต่อไปที่คีโตนอีก ออแกโนเมทาลิรีเอเจนต์ที่ใช้จะต้องมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์น้อยลง กล่าวคือ ต้องยังทำปฏิกิริยาอย่างว่องไวกับแอซิดคลอไรด์ แต่ทำปฏิกิริยากับคีโตนได้ช้า

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

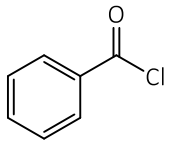
Conversion of R'COCl to R'COR

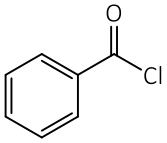
Lithium dialkylcuprates เป็นสารที่ต้องเตรียมแล้วใช้ทันที สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลลิเทียม (2 equivalents) กับ CuI ปฏิกิริยาดังแสดง

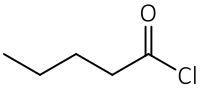
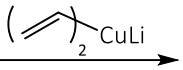


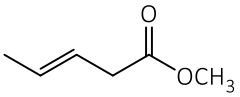
ตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่างเป็นตัวอย่างการสังเคราะห์คีโตนจากแอซิดคลอไรด์

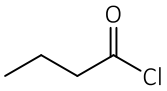
แบบฝึกหัดระหว่างเรียน |

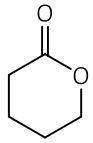
1)  1) $LiAlH_4$ 2) H^+/H_2O

2)  1) LiAlH(O-*t*Bu) 2) H^+/H_2O

3)  

4)  1) DIBAL-H, -78° C 2) H_2O

5)  1) CH_2=CH—CH_2-MgBr 2) H^+/H_2O

6)  1) DIBAL-H, -78° C 2) H_2O

7) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$ 1) CH_3CH_2MgBr 2) H^+/H_2O

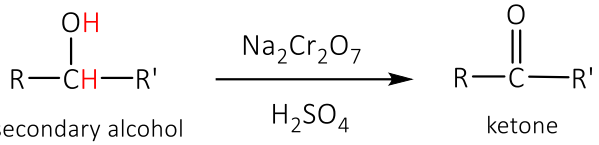
8) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$ 1) DIBAL-H 2) H^+/H_2O

ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

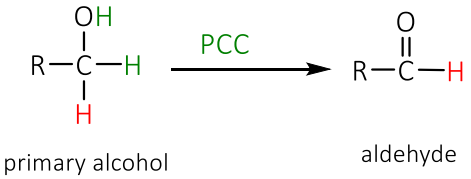
SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones

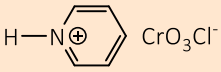
[1] ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์

2° alcohol → ketones



1° alcohol → aldehydes

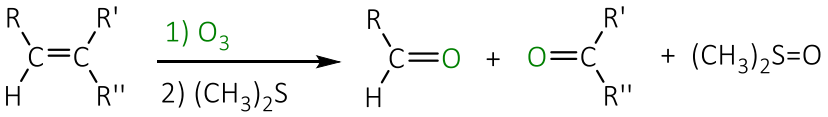




Pyridinium chlorochromate (PCC)

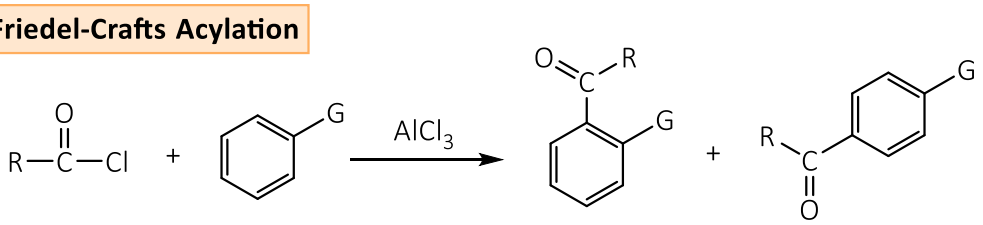
[2] ปฏิกิริยาโอโซนโนไลซิสของอัลคีน (หัวข้อ 7.3.5B)

Ozonolysis



[3] Friedel-Crafts acylation (หัวข้อ 9.3.1.5)

Friedel-Crafts Acylation



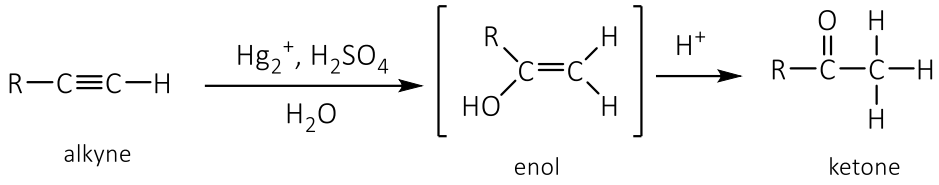
R = alkyl / aryl;
G = hydrogen, electron-donating group, halogen

ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

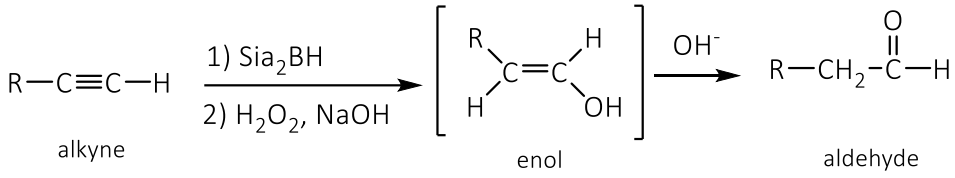
SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones

[4] ปฏิกิริยาไฮเดรชันของอัลไคน์

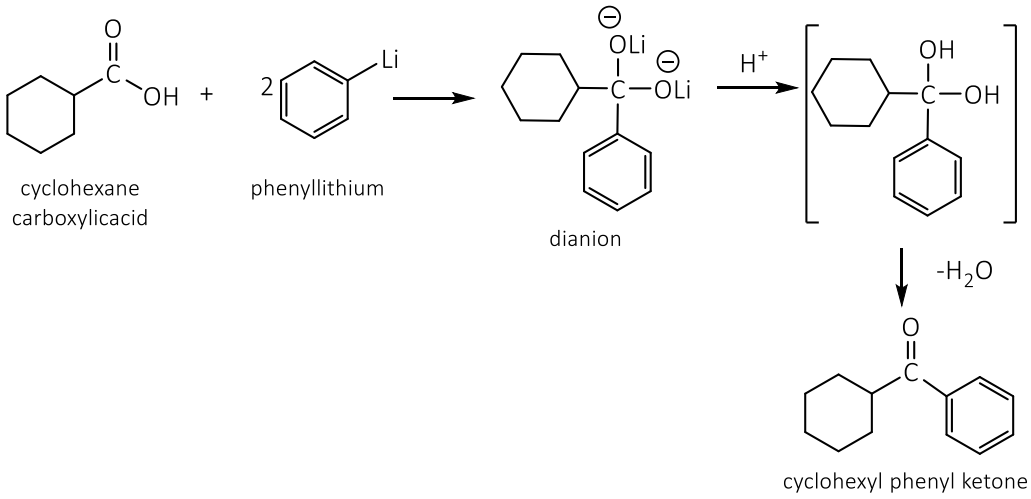
[4a] catalyzed by $HgSO_4$ and H_2SO_4 (ผลิตภัณฑ์ Markovnikov)



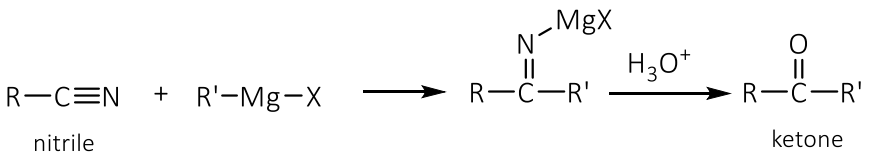
[4b] ปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน-ออกซิเดชัน



[5] ~~การเตรียมคีโตนจากกรดคาร์บอกซิลิกโดยใช้ organolithium compound~~



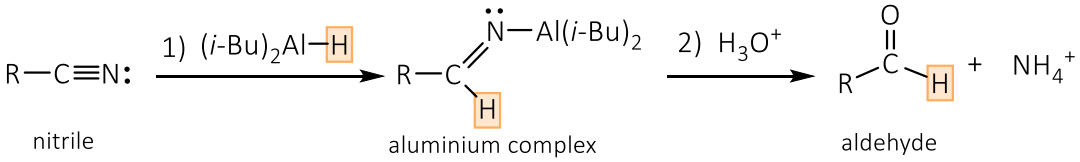
[6] การเตรียมคีโตนจากไนไทรล์



ตารางที่ 9.1 สรุปปฏิกิริยาการเตรียมอัลดีไฮด์คีโตน

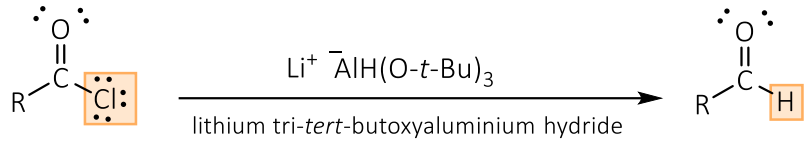
SUMMARY | Syntheses of aldehydes and ketones

[7] การเตรียมอัลดีไฮด์จากไนไทรล์



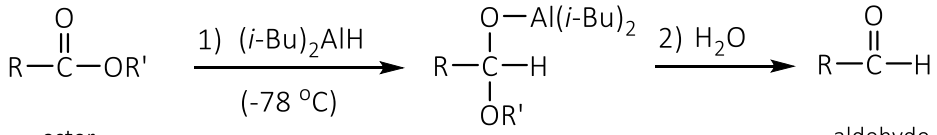
nitrile — aluminium complex — aldehyde

[8] การเตรียมอัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยารีดักชันของแอซิดคลอไรด์



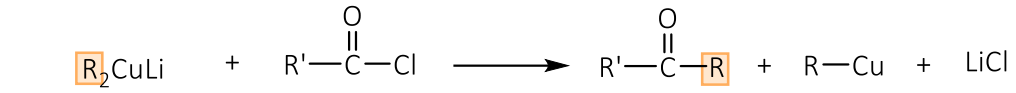
acid chloride — aldehyde

[9] การเตรียมอัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยารีดักชันของเอสเทอร์



ester — aluminium complex — aldehyde

[10] การสังเคราะห์คีโตนจากแอซิดคลอไรด์โดยใช้ organocuprates



lithium dialkylcuprate (Gilman reagent) — acid chloride — ketone

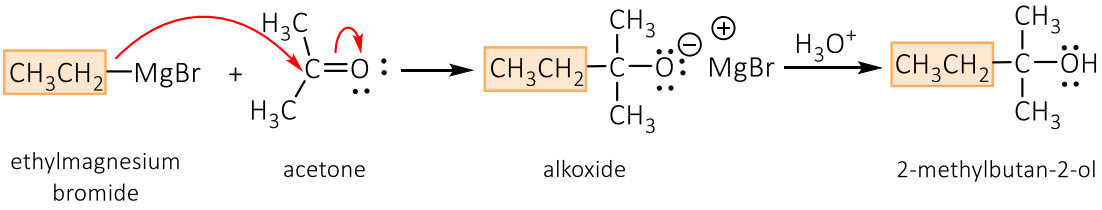
9.4 ปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

❑ ปฏิกิริยาอัลดีไฮด์หรือคีโตนมีปฏิกิริยามากมาย แต่หลักๆ ปฏิกิริยาจะเกิดที่หมู่คาร์บอนิล อันเนื่องมาจากความเป็นอิเล็กโทรฟิลิกของคาร์บอนตรงหมู่คาร์บอนิล

9.4.1 ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ลงในอัลดีไฮด์และคีโตน

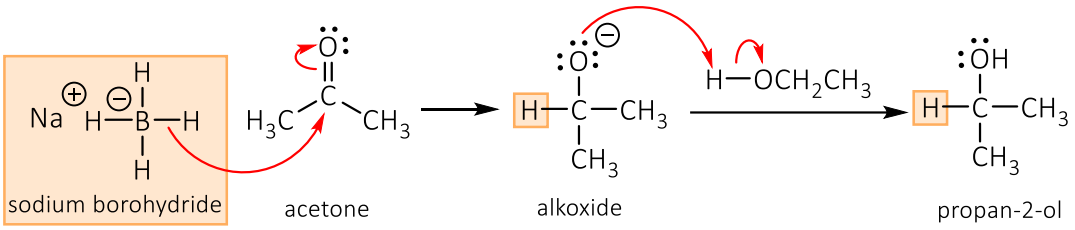
กริญญาเป็นนิวคลีโอไฟล์

ในปฏิกิริยาก่อนหน้านี้อาจได้เห็นตัวอย่างของปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์มาหลายปฏิกิริยา อาทิ ปฏิกิริยาการเติมหมู่อัลคิลลงในอัลดีไฮด์คีโตนโดยใช้กริญญารีเอเจนต์ (ให้ R^-) เข้าชนที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลเกิดเป็นอัลคอกไซด์แอนไอออน ตามด้วยการ protonation โดยกรดจะได้แอลกอฮอล์ออกมา



ไฮไดรด์ (H^-) เป็นนิวคลีโอไฟล์

รีเอเจนต์ที่จะให้ H^- เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าชนที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้กล่าวไปก่อนหน้านี้คือ $NaBH_4$ ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการเปลี่ยนอัลดีไฮด์คีโตนให้หลายเป็นแอลกอฮอล์ $NaBH_4$ จะให้ H^- ทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลได้เป็นอัลคอกไซด์ (alkoxide) ตามด้วยการถูก protonated ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ ดังแสดง



H_2O เป็นนิวคลีโอไฟล์

น้ำถือว่าเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่อ่อน การที่จะเติมน้ำเข้าไปที่หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์คีโตนนั้นสามารถทำได้ในสภาวะที่เป็นกรด

9.4.2 ปฏิกิริยาวิทติก

(Wittig reaction)

- ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาการเตรียมอัลคีนจากอัลดีไฮด์หรือคีโตน
- โดยให้อัลดีไฮด์คีโตนทำปฏิกิริยากับ ฟอสฟอรัสอิลลิด (phosphorus ylide)
- ปฏิกิริยาวิทติกนี้อาจมองเสมือนว่าเป็นการเปลี่ยนพันธะ C═O ของหมู่คาร์บอนิลไปเป็น C═C

9.4.2A ฟอสฟอรัสอิลลิดและการเตรียมฟอสฟอรัสอิลลิด

- ฟอสฟอรัสอิลลิดเป็นสปีชีส์ที่มี C อะตอมที่มีประจุลบสร้างพันธะกับ P ที่มีประจุบวก โดยทั้งสองอะตอมมีอิเล็กตรอนครบแปดตามกฎออกเตต
- แต่หากพิจารณาทั้งโมเลกุลการที่มีประจุตรงข้ามกันอยู่ในโมเลกุลเดียวกันทำให้ทั้งโมเลกุลเป็นกลาง (สุทธิแล้วไม่มีประจุ)

wittig reagent ylide

Two resonance structure for wittig reagent

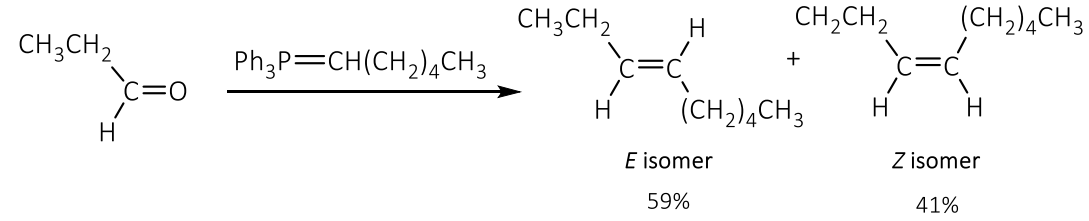
ฟอสฟอรัสอิลลิดสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง triphenylphosphine กับอัลคิลเฮไลด์จะได้ alkyltriphenylphosphonium salt เมื่อให้ phosphonium salt ทำปฏิกิริยาต่อกับเบสที่แรงปกติจะใช้บิวทิลลิเทียม มาดึงโปรตอนออกจากคาร์บอนอะตอมแล้วจะได้ฟอสฟอรัสอิลลิด

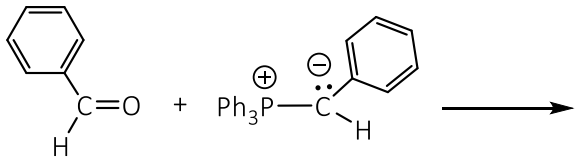
9.4.2B กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทติก

MECHANISM 9.5 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทติก

ภาพที่ 9.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาวิทติก

Examples



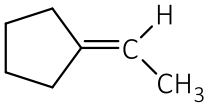


ข้อจำกัดของปฏิกิริยาวิทติกอย่างหนึ่งคือในกรณีที่เกิดสารผลิตภัณฑ์อัลคีนที่มีสเตอริโอเคมี (*E* กับ *Z* ไอโซเมอร์) ปฏิกิริยานี้จะให้ผลิตภัณฑ์ผสมของอัลคีนที่มีทั้ง *E* และ *Z* ไอโซเมอร์

9.4.2C เทคนิคการวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิทติก (Retrosynthetic analysis)

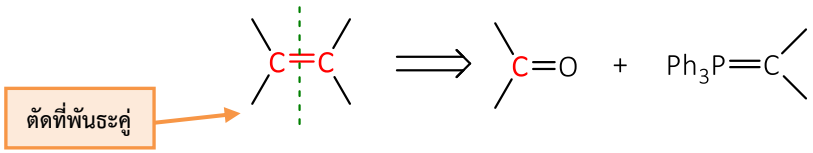
How to... **การวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิทติก**

พิจารณาตัวอย่างการเตรียมสาร A โดยใช้ปฏิกิริยาวิทติก



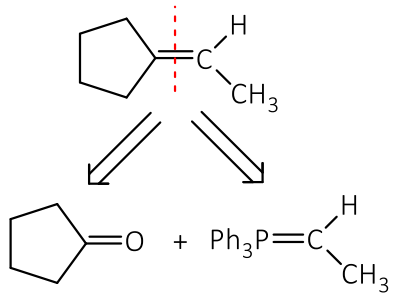
A

ขั้นที่ [1] ให้ลองตัดพันธะไพน์ระหว่าง C=C ออก แล้วลองให้ด้านหนึ่งเป็นคาร์บอนิลด้านหนึ่งเป็นฟอสฟอรัสอิลลิด

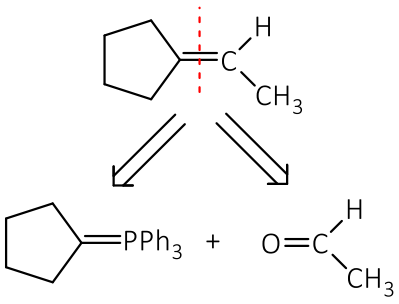


❑ จะเห็นว่ามีหนทางที่จะใช้สารตั้งต้นได้ 2 ทาง แสดงเป็นแผนการสังเคราะห์ที่ [1] และ [2]

แผนการสังเคราะห์ที่ [1]

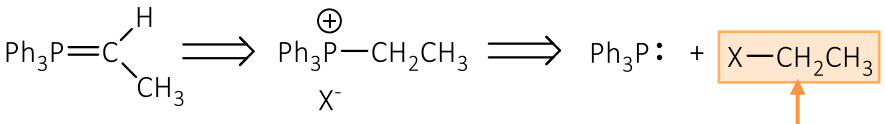


แผนการสังเคราะห์ที่ [2]

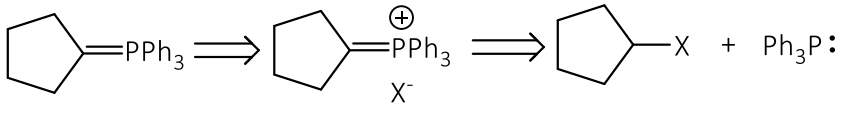


ขั้นที่ [2] ให้ลองเปรียบเทียบฟอสฟอรัสอิลลิด แผนการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดคือใช้ฟอสฟอรัสอิลลิดที่มีความเกะกะน้อย ซึ่งเตรียมมาจากอัลคิลเฮไลด์ที่เกะกะน้อย (unhindered alkyl halide)

แผนที่ [1]



แผนที่ [2]

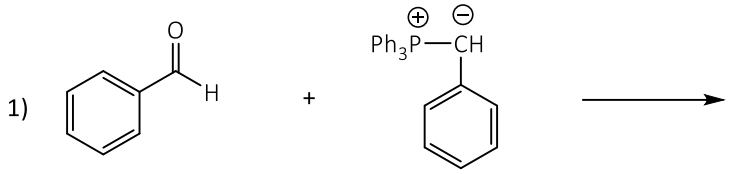


How to...	**การวางแผนการสังเคราะห์อัลคีนจากปฏิกิริยาวิทติก**

จะเห็นว่าแผนการสังเคราะห์ที่ [1] ใช้ 1° อัลคิลเฮไลด์เตรียมฟอสพอรัสอิลลิด แต่แผนการสังเคราะห์ที่ [2] ใช้ 2° อัลคิลเฮไลด์ในการเตรียมฟอสพอรัสอิลลิด triphenylphosphine เป็นรีเอเจนต์ที่มีความเกะกะสูงดังนั้น PPh_3 จึงอยากทำปฏิกิริยากับสารที่เกะกะน้อย 1° อัลคิลเฮไลด์มีความเกะกะน้อยกว่าจะให้ yield ของปฏิกิริยาได้มากกว่าเมื่อใช้ 2° อัลคิลเฮไลด์ในการเตรียมฟอสพอรัสอิลลิด ดังนั้น**แผนการสังเคราะห์ที่ 1 จึงมีความเป็นไปได้มากกว่า**

เพื่อความชำนาญในการฝึกการเขียนแผนการสังเคราะห์ลองพิจารณาแบบฝึกหัดท้ายบท ข้อ 3) และ 4)

แบบฝึกหัดระหว่างเรียน

1) 

2)

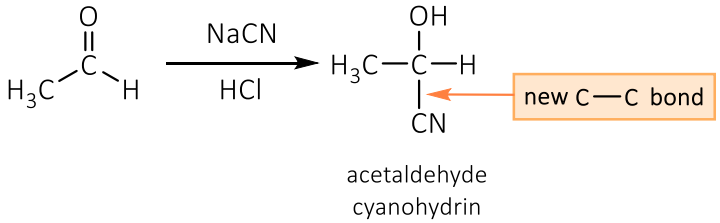
3)

9.4.3 การสังเคราะห์ไซยาโนไฮดริน (cyanohydrin) จากอัลดีไฮด์คีโตน

ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ของ HCN ลงในอัลดีไฮดคีโตนจะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไซยาโนไฮดริน

ปฏิกิริยานี้มีการเติมหมู่ CN เข้าไปเพื่อสร้างพันธะ C—C ขึ้นมาใหม่ ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเตรียมไซยาโนไฮดริน ดังแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

Examples



acetaldehyde cyanohydrin

MECHANISM 9.6 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไซยาโนไฮดริน

ภาพที่ 9.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ไซยาโนไฮดริน

9.4.4 การเตรียมอิมมีน

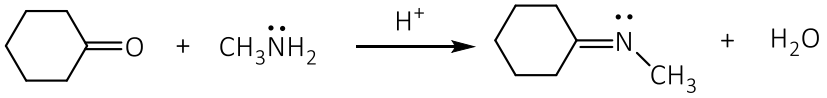
(Formation of imines)

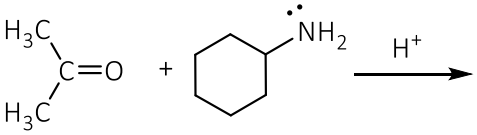
เมื่อนำอัลดีไฮด์หรือคีโตนมาทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย (NH_3) หรือ 1° เอมีน ($R\text{-}NH_2$) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นอิมมีน (imine)

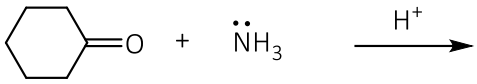
Imine formation

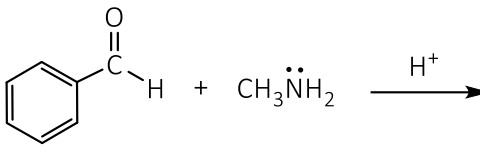
ตัวอย่างปฏิกิริยาการเตรียมอิมมีนจากอัลดีไฮด์คีโตนแสดงในตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่าง

Examples

[1] 

[2] 

[3] 

[4] 

MECHANISM 9.7 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมอิมมีนจากอัลดีไฮด์คีโตน

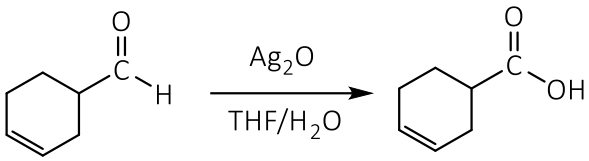
9.4.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลดีไฮด์

อัลดีไฮด์มีคุณสมบัติที่ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายซึ่งตางจากคีโตน อัลดีไฮด์สามารถถูกออกซิไดส์ได้จากตัวออกซิไดส์ทั่วๆ ไป อาทิ $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $NaClO_4$ เป็นต้น เนื่องด้วยความง่ายต่อการถูกออกซิไดส์ของอัลดีไฮด์

Oxidation of aldehyde

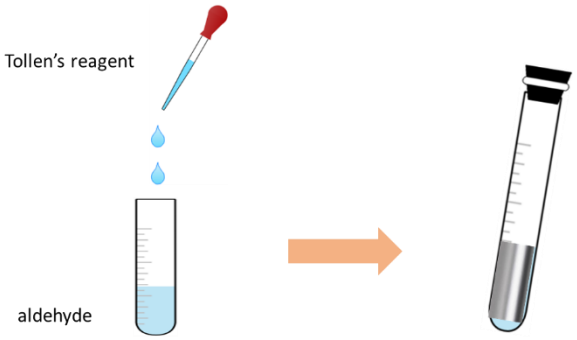
ด้วยคุณสมบัติของอัลดีไฮด์นี้เองที่สามารถใช้ตัวออกซิไดส์แบบอ่อนๆ เช่น Ag_2O ในการทำปฏิกิริยาได้ โดยตัวออกซิไดส์แบบอ่อนนี้จะไม่ไปทำปฏิกิริยารบกวนหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ดังตัวอย่างปฏิกิริยาด้านล่างจะเห็นว่าสารที่มีทั้งอัลดีไฮด์และอัลคีนอยู่ในโมเลกุลเดียวกันมีเฉพาะแค่อัลดีไฮด์ที่ถูกออกซิไดส์แต่อัลคีนจะไม่ถูกออกซิไดส์

Example

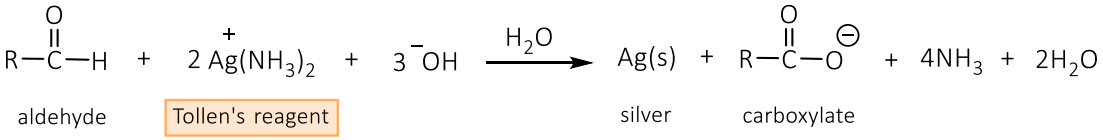


การทดสอบของ Tollens (Tollens test) หรืออีกชื่อหนึ่งคือ***silver-mirror test***

- เป็นการใช้ซิลเวอร์ไอออนทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน**อัลดีไฮด์**จะให้ตะกอนสีเงินมันวาวเกิดขึ้นเป็น by-product
- การทดสอบนี้เตรียมได้โดยใส่สารละลายผสมของซิลเวอร์-แอมโมเนีย หรือรู้จักกันในนาม ***Tollens รีเอเจนต์*** ลงไปในหลอดทดลองที่บรรจุสารตัวอย่างที่ไม่ทราบหมู่ฟังก์ชัน ถ้าในสารตัวอย่างนั้นเป็นอัลดีไฮด์ อัลดีไฮด์จะรีดิวซ์ Ag^+ ไปเป็นโลหะ Ag ในรูปแบบของกระจกเงินเคลือบอยู่ที่หลอดทดลอง

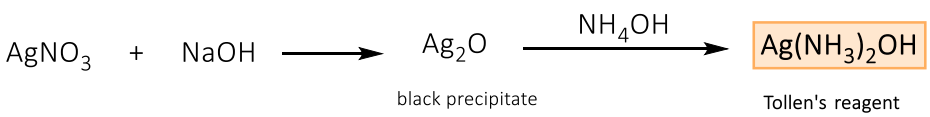


Reaction of aldehydes with Tollen's reagent

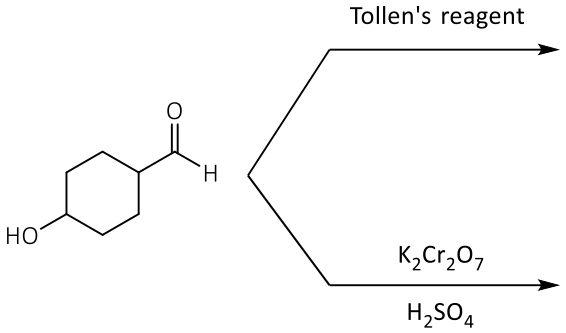


Tollens รีเอเจนต์จะต้องเตรียมแล้วใช้ทันทีจึงจะเกิดปฏิกิริยา ส่วนผสมของ Tollens รีเอเจนต์ประกอบด้วย $AgNO_3$ NaOH และ NH_4OH โดยนำสารละลายเบส NaOH หยดใส่สารละลาย $AgNO_3$ จะมีตะกอนสีดำของ Ag_2O เกิดขึ้นจากนั้น ค่อยๆ หยดสารละลาย NH_4OH จนสารละลายกลับมาใสอีกครั้งจะได้ Tollens รีเอเจนต์ $[Ag(NH_3)_2OH]$ ปฏิกิริยาการเตรียม Tollens รีเอเจนต์ดังแสดง

Preparation of Tollen's reacgent



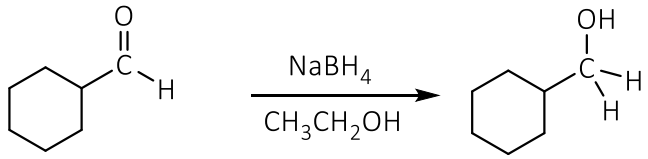
แบบฝึกหัดระหว่างเรียน

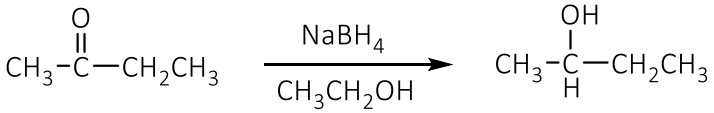


9.4.6 ปฏิกิริยารีดักชันของอัลดีไฮด์คีโตน

อัลดีไฮด์และคีโตนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ $NaBH_4$ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ รายละเอียดได้กล่าวไว้ในบทที่ 10

Examples

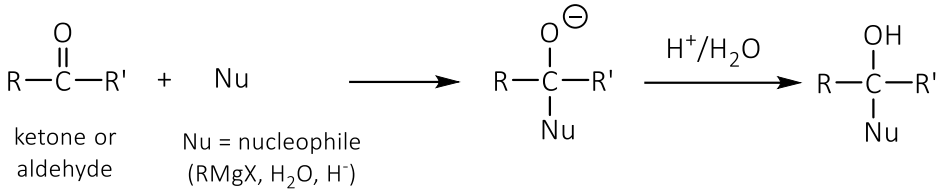




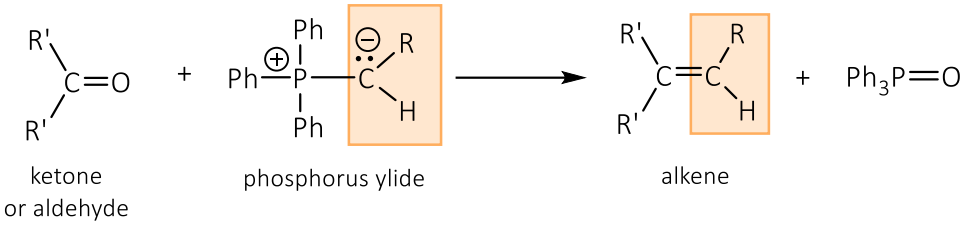
ตารางที่ 9.2 สรุปปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

SUMMARY | Reactions of aldehydes and ketones

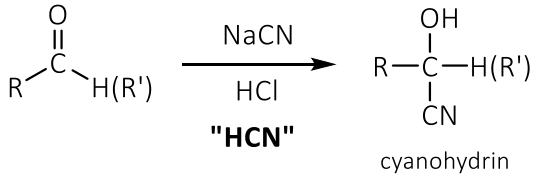
[1] ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ลงในอัลดีไฮด์และคีโตน



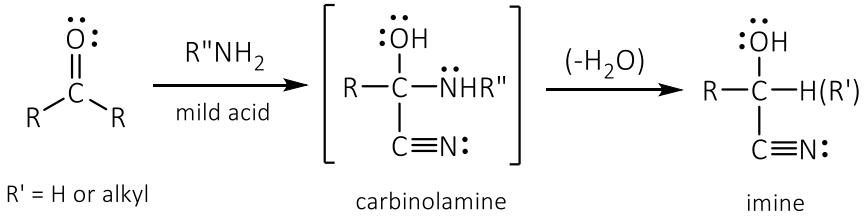
[2] ปฏิกิริยาวิทติก



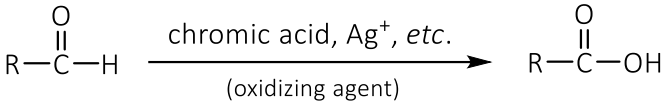
[3] การสังเคราะห์ไซยาโนไฮดริน (cyanohydrin) จากอัลดีไฮด์คีโตน



[4] การเตรียมอิมมีน



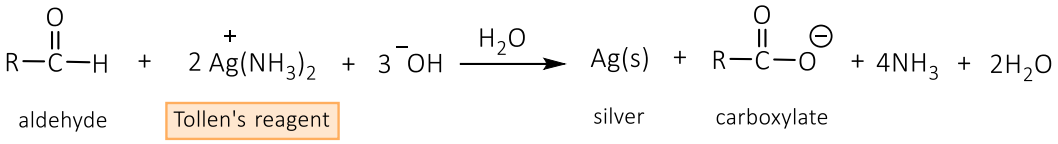
[5] ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลดีไฮด์



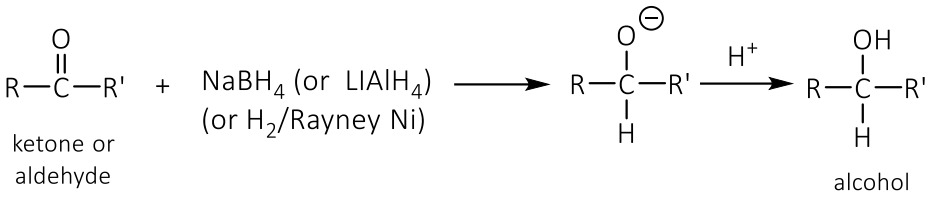
Silver-mirror test (Tollen's test)

ตารางที่ 9.2 สรุปปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์และคีโตน

SUMMARY | Reactions of aldehydes and ketones

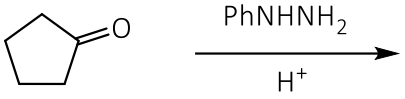


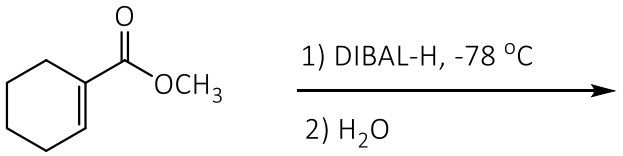
[6] ปฏิกิริยารีดักชันของอัลดีไฮด์คีโตน

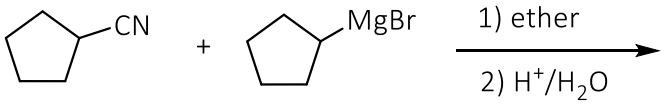


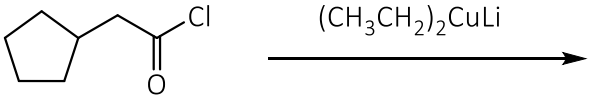
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 9

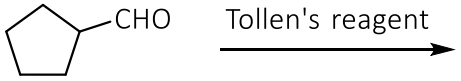
1) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์หลัก ในแต่ละปฏิกิริยาต่อไปนี้

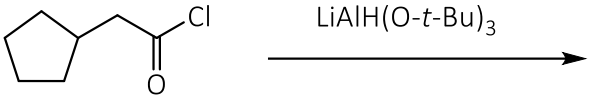
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

(e) 

(f) 

2) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ เมื่อ cyclohexanone ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่อไปนี้

(a) CH_3NH_2, H^+ (b) excess CH_3OH, H^+

(c) hydroxylamine and weak acid (d) ethylene glycol and p-toluenesulfonic acid

(e) phenylhydrazine and weak acid (f) PhMgBr and then mild H_3O^+

(g) Tollens reagent (h) sodium acetylide, then mild H_3O^+

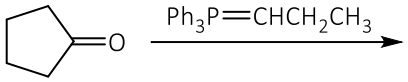
(i) hydrazine, then hot, fused KOH (j) $Ph_3P{=}CH_2$

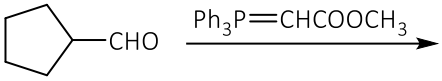
3) จงทำนายสารตั้งต้นในปฏิกิริยาวิทติกของสารผลิตภัณฑ์ต่อไปนี้

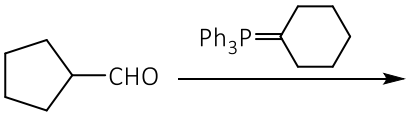
(a) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$ (b) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$

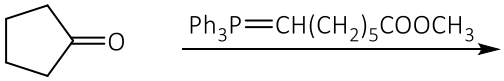
(c) $C_6H_5CH{=}CHCH_3$

4) จงเขียนสารผลิตภัณฑ์ของแต่ละปฏิกิริยาวิทติกที่แสดงดังต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนสเตอริโอของสารผลิตภัณฑ์

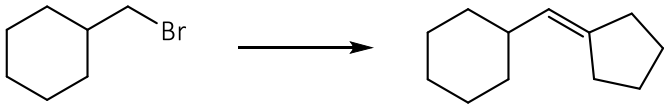
(a) 

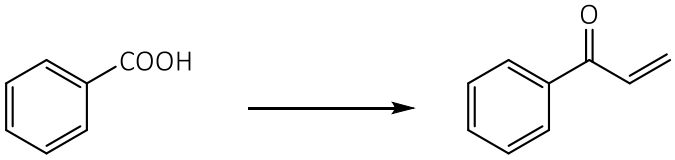
(b) 

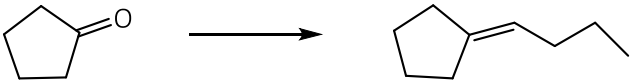
(c) 

(d) 

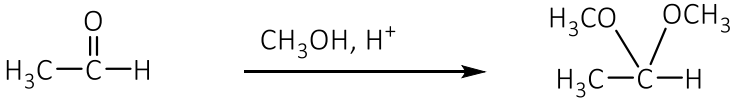
5) จงแสดงวิธีการสังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่กำหนดให้ ให้ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ในแต่ละข้อ

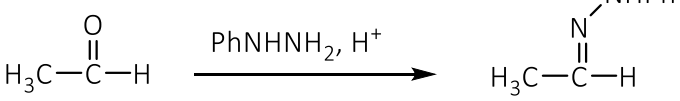
(a) 

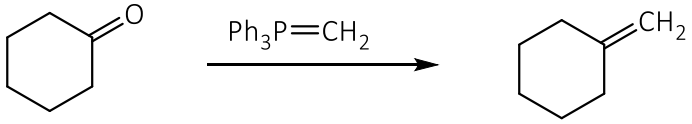
(b) 

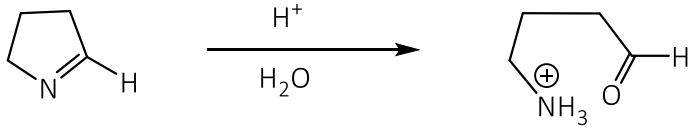
(c) 

6) จงเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาในแต่ละข้อ

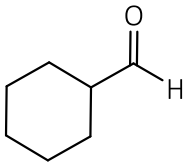
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

7) จงทำนายสารผลิตภัณฑ์ เมื่อ cyclohexanecarbaldehyde ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ดังต่อไปนี้



cyclohexanecarbaldehyde

(a) PhMgBr, then H_3O^+
(b) Tollens reagent
(c) H_2N-NH_2, then KOH, heat
(d) excess ethanol and acid
(e) $NaBH_4$

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.