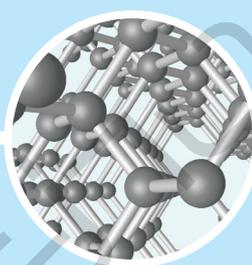
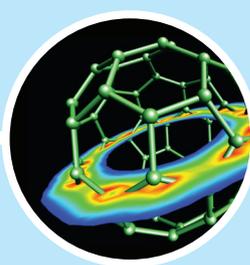


เคมีอินทรีย์ขั้นสูง

2

Advanced Organic Chemistry II

(ภาค 2)



- ◆ การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่
- ◆ ปฏิกิริยาเลือกสเตอริโอสารประกอบวง
- ◆ การเลือกไดแอสเทอริโอไอโซเมอร์
- ◆ ปฏิกิริยาเพริไซคลิก : การสร้างวงแบบเต็ม
ปฏิกิริยาเพริไซคลิก : ซิกมาโทรปิกและอีเล็กโทรไซคลิก
- ◆ ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่
- ◆ ปฏิกิริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน
- ◆ ปฏิกิริยาแรดิคัล
- ◆ การสังเคราะห์และปฏิกิริยาคาร์บีน
- ◆ เฮเทอโรไซเคิลอิมตัวและสเตอริโออีเล็กทรอนิกส์
- ◆ แอโรแมติกเฮเทอโรไซเคิล



ดวทภมว
นำเสนอบนหนังสือ มีคุณค่า

รองศาสตราจารย์ ดร.วิลาศ พุ่มพิมล ปส.ด. (อินทรีย์เคมี)

เคมีอินทรีย์ขั้นสูง 2

(ภาค 2)

รองศาสตราจารย์ ดร. วิชาศ พุ่มพิมล

ปร.ด. (อินทรีย์เคมี)

คำนำสำนักพิมพ์

หนังสือเคมีอินทรีย์ขั้นสูง 2 (ภาค 2) เป็นหนังสือที่อาจารย์ผู้สอนได้เขียนขึ้นมาเพื่อนักศึกษาที่เรียนวิชาเคมี และได้ทราบปัญหาความไม่เข้าใจของนักศึกษา แล้วได้มาบรรยายเป็นตัวอักษร เพื่อให้ผู้เรียนเข้าใจง่ายขึ้น อาจารย์คัดกลไกการนำเสนอแบบใหม่ เพื่อให้เข้าใจได้ง่ายและไม่เบื่อกว่าที่เรียน เนื้อหาครอบคลุมผู้เรียนหรือเพื่อผู้ที่นำไปใช้ในการประกอบอาชีพ หรือนำไปใช้งานเพื่อประโยชน์แก่ตนเอง และผู้ที่อยู่ในสังคม มีการอธิบายความหมายของสูตรต่างๆ และความหมายของสารเคมีไว้อย่างละเอียดถี่ถ้วน

หนังสือเล่มนี้สามารถนำไปประกอบการเรียนการสอนในชั้นปริญญาตรี ปริญญาโท หรือท่านที่สอนวิชานี้ หากหนังสือเล่มนี้พิมพ์ตกตัวการ์นต์ไม่ถูกต้อง ช่วยแจ้งสำนักพิมพ์ เพื่อเป็นวิทยาทานต่อไป และขออ้อมรับในความบกพร่อง จะนำมาแก้ไขปรับปรุงต่อไป

ด้วยความปรารถนาดี
สำนักพิมพ์ดวงกมลพับลิชชิ่ง

คำนำ

หนังสือเคมีอินทรีย์ขั้นสูงใช้เป็นหลักในการศึกษาของนักศึกษาแขนงเคมีของทุกระดับ เนื้อหาทั้งหมดประกอบด้วย 24 บท ครอบคลุมคำอธิบายรายวิชา ซึ่งในภาค (1) ผู้เขียนได้นำเสนอเนื้อหาของเคมีอินทรีย์แนวใหม่โดยเน้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ที่เกี่ยวข้อง เช่น ปฏิกิริยาการกำจัดเกิดขึ้นกับแอลคิลแฮไลด์ สารประกอบแอลคีนเกิดปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโตรไฟล์ บทบาทของอินอล และอินอเลตเป็นปฏิกิริยาของสารประกอบคีโตนหรือคีโตนสังยุค แม้กระทั่งในการเกิดปฏิกิริยานั้นยังได้กล่าวถึงการเลือกทางเคมีและการป้องกันหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญไว้ ปฏิกิริยาทั้งหลายที่กล่าวถึงผู้เขียนจะแทรกตัวอย่างการสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่จำเป็น ซึ่งนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทุกด้านพร้อมนี้ยังวางแผนการสังเคราะห์ที่เรียกว่าการวิเคราะห์การสังเคราะห์แบบย้อนกลับไว้ด้วย สำหรับภาค (2) จะได้กล่าวถึงเนื้อหาที่เกี่ยวกับสเตอริโอเคมีนั้นได้กล่าวถึงการควบคุมสเตอริโอของพันธะคู่ การเลือกสเตอริโอของสารประกอบวง และการเลือกไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ไว้ในส่วนของปฏิกิริยานอน-ไอออนิกที่ใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง เช่น ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ และปฏิกิริยาซิกมาโทรปิกและอิเล็กโตรไซคลิก ปฏิกิริยาทั้ง 2 มีความสำคัญในการสังเคราะห์ยาโรคะและใช้ประโยชน์อื่นๆ ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่และการแตกเป็นชิ้นส่วน ได้สะท้อนให้เห็นถึงการสร้างเสถียรภาพของสารมัธยันตร์ในขณะเกิดปฏิกิริยาซึ่งสิ่งนี้ทำให้เกิดสารอื่นๆ ที่ไม่คาดคิดไว้ทั้งยังทำให้ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ชัดเจนอีกด้วย ผู้เขียนยังได้กล่าวถึงสารมัธยันตร์เรดิคัลและคาร์บีนนำมาสังเคราะห์สารอินทรีย์ได้มากมาย เพราะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ท้ายที่สุดได้กล่าวถึงสารประกอบแอโรแมติกเฮเทอโรไซคลิกไว้ทั้งรูปแบบการสังเคราะห์ การเกิดปฏิกิริยา ผลของสเตอริโออิเล็กโตรอนิกส์ จึงทำให้มีการระบุไว้ชัดเจนว่าสารกลุ่มนี้นำไปใช้เป็นยาโรคะด้วยทางหนึ่งและสารเหล่านี้ยังเป็นองค์ประกอบทางชีวเคมีของสิ่งมีชีวิตที่สำคัญ

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อนักศึกษาและผู้สนใจไม่มากก็น้อยพร้อมกันนี้ยังสามารถนำความรู้ไปใช้เสริมสร้างความรู้ที่เกี่ยวข้องกับรายวิชาอื่นด้วยเช่นกัน ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ผู้สอนทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาเคมีที่ผู้เขียนรักและได้นำมาใช้ให้เกิดประโยชน์แก่ประเทศชาติทั้งในด้านการเรียนการสอนและงานวิจัย

รองศาสตราจารย์วิลาส พุ่มพิมล

| | |
|---|-----------|
| | หน้า |
| คำนำ | (3) |
| สารบัญรูป | (14) |
| สารบัญตาราง | (14) |
| บทที่ 13 การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ | 1 |
| ความสำคัญในการควบคุมพันธะคู่ | 1 |
| ปฏิกิริยาการกำจัดออก : ควบคุมการเลือกไม่ได้ | 2 |
| - การเกิดซีส-แอลคีน : วงสมาชิก 3 ถึง 7 อะตอม | 3 |
| - เสถียรภาพของแอลคีน : สมดุลแบบอุณหพลศาสตร์ | 4 |
| - พันธะคู่ที่ไม่สังยุคกับหมู่คาร์บอนิล | 5 |
| - การเปลี่ยน Z-ไอโซเมอร์เป็น E-ไอโซเมอร์ด้วยแสง | 6 |
| - สเตอริโอเลือกในปฏิกิริยาการกำจัด : การเตรียม E-แอลคีน | 7 |
| ปฏิกิริยาจูลีเยอิลิฟิเนชัน : การสร้างแอลคีนเฉพาะบริเวณ | 8 |
| - ปฏิกิริยาจูลีเยอิลิฟิเนชัน : การเลือกสเตอริโอ | 8 |
| สเตอริโอจำเพาะของการกำจัดออก : ไอโซเมอร์แอลคีนบริสุทธิ์ | 9 |
| ปฏิกิริยาวิทติก | 11 |
| - สเตอริโอเลือกของปฏิกิริยาวิทติก | 11 |
| - การเลือกสเตอริโอแบบ Z | 12 |
| - การเลือกสเตอริโอแบบ E | 13 |
| การเลือกสเตอริโอในการเติมของแอลไคน์ | 15 |
| - การใช้ตัวเร่งลิנדลาร์ | 15 |
| - การใช้โลหะโซเดียม/แอมโมเนียเหลว | 15 |
| - ปฏิกิริยาการเติมแอลไคน์ด้วยนิวคลีโอไฟล์ | 16 |
| สรุป | 17 |
| คำถามท้ายบท | 18 |
| บทที่ 14 ปฏิกิริยาเลือกสเตอริโอสารประกอบวง | 21 |
| ปฏิกิริยาของวงเล็ก | 22 |
| - วงสมาชิก 4 อะตอม | 22 |
| - วงสมาชิก 5 อะตอม | 23 |

| | |
|---|-----------|
| การควบคุมสเตอริโอของวงสมาชิก 6 อะตอม | 26 |
| ปฏิกิริยาการเลือกสเตอริโอของวงสมาชิก 6 อะตอม | 27 |
| การชนแบบแกนของวงสมาชิก 6 อะตอมไม่มีมิตัว | 28 |
| การควบคุมโครงสร้างของการเกิดวงสมาชิก 6 อะตอม | 31 |
| สเตอริโอเคมีของสารประกอบ ไบไซคลิก | 32 |
| - การรักษาสเตอริโอเคมีของโครงสร้างแบบสะพานเชื่อม | 33 |
| สารประกอบไบไซคลิกแบบหลอมติดกัน | 34 |
| - วงหลอมติดกันแบบทรานส์ | 34 |
| - วงหลอมติดกันแบบซิส | 35 |
| - ซิส-เดคาลิน | 39 |
| สารประกอบแบบเกลียว | 41 |
| ปฏิกิริยากับสารมัธยंत्रไซคลิกหรือสถานะเปลี่ยนแปลงไซคลิก | 42 |
| - หมู่ฟังก์ชันเชือกถ่าม | 42 |
| - หมู่ฟังก์ชันเชือกถ่ามซัลเฟอร์ | 46 |
| - สถานะเปลี่ยนแปลงไซคลิก : กรณีกลับการเลือกสเตอริโอ | 47 |
| สรุป | 49 |
| คำถ่ามท้ายบท | 50 |
| บทที่ 15 การเลือกไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ | 53 |
| การเตรียมไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์เดี่ยว | 53 |
| ปฏิกิริยาเลือกสเตอริโอ | 55 |
| การสนับสนุนให้เกิดไคเรล | 56 |
| ปฏิกิริยาของหมู่มาร์บอนิล | 58 |
| - โครงสร้างของไคเรลแอลดีไฮด์ | 58 |
| - สารผลิตภัณฑ์จากโครงสร้างที่ว่องไว | 59 |
| - ผลของอะตอมที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบ | 60 |
| คีเลชัน | 62 |
| ปฏิกิริยาการเลือกสเตอริโอของแอลคีน | 63 |
| - ตัวแบบฮอก | 64 |
| - ปฏิกิริยาเลือกอีพอกซิเดชัน | 64 |
| - ปฏิกิริยาเลือกอีโนเลตแอลคิลเลชัน | 66 |
| การเลือกสเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาแอลคอลล | 66 |
| - ปฏิกิริยาแอลคอลล : โครงสร้างสถานะเปลี่ยนแปลง | 68 |
| - การเลือกสเตอริโอของอีโนไลเซชัน | 68 |
| - การเลือกสเตอริโอของเอสเทอร์แอลคอลล | 69 |

| | |
|--|-----------|
| สรุป | 71 |
| คำถามท้ายบท | 72 |
| บทที่ 16 ปฏิกริยาเพริไซคลิก 1 : การสร้างวงแบบเติม | 75 |
| ชนิดของปฏิกิริยา | 75 |
| ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์: รายละเอียดทั่วไป | 77 |
| - ไดอิน | 77 |
| - ไดอีโนไฟล์ | 78 |
| - สารผลิตภัณฑ์ | 79 |
| - สเตอริโอเคมี | 79 |
| - สเตอริโอเคมีของไดอิน | 80 |
| - กฎ endo ของ ปฏิกริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 82 |
| ออร์บิทัลส่วนหน้า | 84 |
| - ใดเมอไรเซชันของไดอิน | 85 |
| ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์: รายละเอียดมากขึ้น | 86 |
| - ออร์บิทัลสำหรับกฎ endo ในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 86 |
| - ตัวทำลายภายในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 87 |
| - ปฏิกริยาดีลส์-เอลเดอร์ภายใน โมเลกุล | 88 |
| การเลือกบริเวณในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 89 |
| - การใช้กรดลิวอัสเร่งปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 92 |
| - การเลือกบริเวณของปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ภายใน | 92 |
| กฎของวูดเวิร์ด-ฮอฟแมน : การอธิบายปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 92 |
| การดักจับสารมัธยันตร์โดยใช้ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 94 |
| ปฏิกิริยาการสร้างวงแบบเติมอื่นๆ | 95 |
| - ปฏิกริยาเอลเดอร์ “อื่น” | 95 |
| โพโตเคมี [2+2]: ปฏิกริยาการสร้างวงแบบเติม | 98 |
| ปฏิกิริยาการสร้างวงแบบ [2+2]: ใช้ความร้อนเร่ง | 100 |
| - คีทีน [2+2]: ปฏิกริยาการสร้างวงแบบเติม | 101 |
| - การค้นหาสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไซโคลบิวเทน | 102 |
| - การสังเคราะห์บีต้า-แลกแทมด้วยปฏิกิริยา [2+2] | 102 |
| การเตรียมวงสมาชิก 5 อะตอม: 1,3-ไดโพลาร์ | 104 |
| - ปฏิกริยา 1,3-ไดโพลาร์แบบเส้นตรง | 105 |
| ปฏิกิริยาสร้างวงแบบเติมของออกซิเจนที่ออกไซค์กับแอลคีน | 108 |
| - OsO ₄ : ปฏิกริยาซิงไฮดรอกซิลเลชัน | 108 |
| - ปฏิกริยาการสร้างวงแบบเติมที่ทำลายพันธะ: ไอโซโนไลซิส | 109 |

| | |
|--|------------|
| สรุป | 111 |
| คำถามท้ายบท | 111 |
| บทที่ 17 ปฏิกริยาเพริไซคลิก 2 : ชิกมาโทรปิกและอิเล็กโทรไซคลิก | 115 |
| การจัดตัวใหม่แบบชิกมาโทรปิก | 115 |
| - การจัดตัวใหม่แบบไคเซน | 115 |
| - การจัดตัวใหม่แบบไคเซน : สารจำพวกแอลิเฟติก | 116 |
| - สเตอริโอเคมีของแอลคีนในการจัดตัวใหม่แบบไคเซน | 116 |
| - การสังเคราะห์หมู่คาร์บอนิลไม่อิ่มตัว | 117 |
| การอธิบายบทบาทของออร์บิทัลของปฏิกริยา [3,3]-ชิกมาโทรปิก | 118 |
| ทิศทางของการจัดตัวใหม่ [3,3]-ชิกมาโทรปิก | 119 |
| - การจัดตัวใหม่แบบโคป : การสร้างหมู่คาร์บอนิล | 120 |
| - การสังเคราะห์ชิทรัลในอุตสาหกรรม | 121 |
| - การประยุกต์ใช้การจัดตัวใหม่ [3,3]-ชิกมาโทรปิกกับธาตุอื่น | 122 |
| การจัดตัวใหม่แบบ [2,3]-ชิกมาโทรปิก | 124 |
| - บทบาทของซัลเฟอร์ใน [3,3]-ชิกมาโทรปิก | 125 |
| การเคลื่อนไฮโดรเจนแบบ [1,5]-ชิกมาโทรปิก | 126 |
| - การเคลื่อน [1,5]H ชิกมาโทรปิก : พฤติกรรมของออร์บิทัล | 127 |
| - โฟโตเคมี [1,7]H ชิกมาโทรปิก | 128 |
| ปฏิกริยาอิเล็กโทรไซคลิก | 129 |
| - กฎของปฏิกริยาอิเล็กโทรไซคลิก | 130 |
| - การหมุนแบบ conrotatory และ disrotatory | 132 |
| - ปฏิกริยาอิเล็กโทรไซคลิกในธรรมชาติ | 133 |
| - ปฏิกริยาโฟโตเคมีอิเล็กโทรไซคลิก | 134 |
| - แคตไอออนและแอนไอออน | 135 |
| - การเปิดวงขนาดเล็กโดยอิเล็กโทรไซคลิก | 136 |
| - สเตอริโอเคมีของเอซิริคินเมื่อแตกวง | 137 |
| - การสังเคราะห์ฟีโรโมนแมลงสาบ | 138 |
| สรุป | 139 |
| คำถามท้ายบท | 140 |
| บทที่ 18 ปฏิกริยาการจัดตัวใหม่ | 143 |
| หมู่ข้างเคียง : การเร่งปฏิกริยาการแทนที่ | 143 |
| - การมีส่วนร่วมของหมู่ข้างเคียง : การบ่งชี้สเตอริโอเคมี | 144 |
| - บทบาทของหมู่ข้างเคียงกับโครงแบบปกติ | 145 |

| | |
|---|------------|
| - หมูข้างเคียงอื่นที่มีส่วนร่วม | 146 |
| - หมูข้างเคียงที่ไม่มีอิเล็กทรอนิกส์โคคเคียว | 147 |
| - หมูแอริล | 147 |
| - ผลการมีส่วนร่วมของหมูข้างเคียงต่อสเตอริโอเคมีมากกว่าหนึ่ง | 147 |
| การจัดตัวใหม่เกิดได้อย่างไร | 149 |
| - การจัดตัวใหม่แบบเพนน์ | 150 |
| - ผลของนิวคลีโอไฟล์ต่อการจัดตัวใหม่ | 150 |
| - การจัดตัวใหม่แบบการเคลื่อนหมูแอลคิล | 151 |
| - ความว่องไวของการจัดตัวใหม่แบบที่มีคาร์โบแคตไอออน | 152 |
| - การจัดตัวใหม่แบบแวกเนอร์-เมียร์เว็น | 154 |
| การจัดตัวใหม่แบบขยายวง | 155 |
| การจัดตัวใหม่แบบพินาคอล | 156 |
| - การจัดตัวใหม่ของอีพอกไซด์ | 157 |
| - หมูเคลื่อนที่ในการจัดตัวใหม่แบบพินาคอล | 157 |
| - การจัดตัวใหม่แบบกิ่งพินาคอล | 158 |
| - การจัดตัวใหม่แบบกิ่งพินาคอลของเกลือไดเอโซเนียม | 159 |
| การจัดตัวใหม่ของไดอินโนน-พีนอล | 160 |
| การจัดตัวใหม่ในสังเคราะห์กรดเบนซิลิก | 161 |
| การจัดตัวใหม่แบบฟาเวิร์สกี | 161 |
| ปฏิกิริยาเบเยอร์-วิลลิเกอร์ : การเคลื่อนไปที่ออกซิเจน | 163 |
| - หมูเคลื่อนที่ในปฏิกิริยาเบเยอร์-วิลลิเกอร์ | 164 |
| - ปฏิกิริยาแข่งขันอีพอกไซด์กับเบเยอร์-วิลลิเกอร์ | 165 |
| - หมูเคลื่อนที่ : เสถียรภาพของสารมัธยันตร์ | 166 |
| - หมูเคลื่อนที่ : ผลของสเตอริโอเคมีต่อปฏิกิริยา | 167 |
| การจัดตัวใหม่แบบเบคแมน | 169 |
| - หมูเคลื่อนที่ในปฏิกิริยาเบคแมน | 169 |
| - การแตกออกเป็นชิ้นส่วนแบบเบคแมน | 170 |
| สรุป | 171 |
| คำถามท้ายบท | 172 |
| บทที่ 19 ปฏิริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน | 175 |
| ขั้นพันธะ C—C กับการแตกเป็นชิ้นส่วน | 175 |
| - การแตกเป็นชิ้นส่วนต้องมีหมูผลักและดึงอิเล็กทรอนิกส์ | 176 |
| สเตอริโอเคมีกับการควบคุมการแตกเป็นชิ้นส่วน | 177 |

| | |
|--|------------|
| - การเพิ่มขนาดของวง โดยการแตกเป็นชิ้นส่วน | 179 |
| - สเตอริโอเคมีของการแตกเป็นชิ้นส่วนเพิ่มเติม | 181 |
| การสังเคราะห์ล่องกิโฟลีนวิธีที่ 2 | 183 |
| การสังเคราะห์หมู่ทอะโทน | 183 |
| - การแตกวงสมาชิก 3 อะตอม | 184 |
| - การแตกวงสมาชิก 4 อะตอม | 184 |
| - การแตกวงสมาชิก 6 อะตอม | 185 |
| ตัวอย่างปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่และการแตกเป็นชิ้นส่วน | 186 |
| - ปฏิกิริยาการเติมวงและจัดตัวใหม่ | 188 |
| - ปฏิกิริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน | 189 |
| สรุป | 189 |
| คำถามท้ายบท | 190 |
| บทที่ 20 ปฏิกิริยาเรดิคัล | 193 |
| เรดิคัล: อนุมูลอิเล็กตรอนเดี่ยว | 193 |
| - เรดิคัลจากการแตกพันธะ | 194 |
| - เรดิคัลจากการดึงอะตอมหรือหมู่อะตอม | 195 |
| - เรดิคัลจากปฏิกิริยาการเติม | 196 |
| ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของเรดิคัล | 197 |
| การวิเคราะห์โครงสร้างของเรดิคัล | 198 |
| เสถียรภาพเรดิคัล | 199 |
| - เสถียรภาพของเรดิคัลสังยุคกับหมู่ให้และดึงอิเล็กตรอน | 200 |
| - การกีดขวางเนื่องจากขนาดทำให้เรดิคัลเฉื่อย | 201 |
| เรดิคัลเกิดปฏิกิริยาได้อย่างไร | 202 |
| - ปฏิกิริยาพินาคอล | 202 |
| ไทเทเนียมในปฏิกิริยาพินาคอล: ปฏิกิริยาแมกเมอริเกิดร่วมด้วย | 204 |
| - ปฏิกิริยาแอซีโลอิน | 204 |
| ปฏิกิริยาลูกลูโซ่ | 206 |
| ปฏิกิริยาลูกลูโซ่: การเลือกตั้งโปรตอน | 207 |
| - ปฏิกิริยาคลอริเนชันของแอลคีน | 207 |
| - ความแข็งแรงพันธะกับปฏิกิริยาของเรดิคัล | 209 |
| ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของแอลลิลิกไฮโดรเจน | 212 |
| - ปฏิกิริยาการแทนที่โบรมีนด้วยไฮโดรเจนเรดิคัล | 212 |
| - การใช้ AIBN กระตุ้น Bu_3SnH แตกพันธะ Sn—H | 213 |

| | |
|---|------------|
| การควบคุมปฏิกิริยาลูกลูโซ่ | 214 |
| - การสร้างพันธะของ C—C ด้วยปฏิกิริยาเรดิคัล | 214 |
| - ผลของความเข้มข้น | 217 |
| - ผลของออร์บิทัลส่วนหน้า | 218 |
| - เรดิคัลอิเล็กโทรไฟล์ | 219 |
| การใช้ปรอทเตรียมแอลคิลเรดิคัล | 220 |
| ปฏิกิริยาเรดิคัลภายในโมเลกุล | 221 |
| สรุป | 222 |
| คำถามท้ายบท | 223 |
| บทที่ 21 การสังเคราะห์และปฏิกิริยาของคาร์บอน | 227 |
| การค้นพบคาร์บอน | 227 |
| การแตกสลายไดเอโซมิเทนด้วยแสง | 229 |
| การเตรียมคาร์บอนด้วยวิธีต่างๆ | 230 |
| - คาร์บอนจากสารประกอบไดเอโซ | 230 |
| - การเตรียมคาร์บอนจากทอซิลไฮดราโซน | 231 |
| - คาร์บอนจากการกำจัดออกแบบแอลฟา | 232 |
| ชนิดของคาร์บอน | 233 |
| ปฏิกิริยาของคาร์บอน | 236 |
| - การเตรียมไซโคลโพรเพนจากคาร์บอน | 236 |
| - การเตรียมไซโคลโพรเพนจากคาร์บอนออกไซด์ | 239 |
| - ปฏิกิริยาแทรกที่พันธะ C—H | 243 |
| - ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ของคาร์บอน | 245 |
| - การสังเคราะห์แกรนด์โซล | 246 |
| - ไนทรีน | 246 |
| - การเข้าชนคาร์บอนที่อิเล็กตรอนคู่ | 247 |
| การสังเคราะห์แอลคีนแบบมีตา | 248 |
| สรุป | 249 |
| คำถามท้ายบท | 250 |
| บทที่ 22 เฮเทอโรไซเคิลอิมิตัวและสเตอริโออิเล็กทรอนิกส์ | 253 |
| เฮเทอโรไซเคิลอิมิตัวในธรรมชาติ | 253 |
| ปฏิกิริยาของเฮเทอโรไซเคิล | 254 |
| - ไนโตรเจนเฮเทอโรไซเคิล : เอมีน | 254 |
| - เอซิริดีนและเอซิติดีน : ความเครียดของวงที่ทำให้แตกง่าย | 255 |

| | |
|--|------------|
| - ออกซิเจนเฮเทอโรไซเคิล | 257 |
| - ซัลเฟอร์เฮเทอโรไซเคิล | 258 |
| โครงสร้างของเฮเทอโรไซเคิลอิมิตัว: ผลของแอนอเมอร์ | 258 |
| - ออร์บิทัลอิเล็กตรอนคู่โคคเคียวของเฮเทอโรอะตอม | 258 |
| - อิทธิพลของแอนอเมอร์ค่อหมู่แทนที่ตำแหน่งแกน | 260 |
| - อิทธิพลของแอนอเมอร์ค่อสารประกอบบางชนิด | 261 |
| - ผลของแอนอเมอร์ในสารประกอบที่แตกต่างชนิดอื่นๆ | 263 |
| ปฏิกิริยาการปิดวง : การเตรียมเฮเทอโรไซเคิล | 264 |
| - การควบคุมอุณหภูมิศาสตร์ | 267 |
| - การต้าน ΔS° : ผลของโทรป-อินโกลด์ | 268 |
| - กฎของบัลด์วิน | 269 |
| - กฎของบัลด์วินและการเปิดวง | 271 |
| สรุป | 272 |
| คำถามท้ายบท | 273 |
| บทที่ 23 แอโรแมติก เฮเทอโรไซเคิล 1 | 275 |
| เสถียรภาพของแอโรแมติก เฮเทอโรไซเคิลของไนโตรเจน | 276 |
| ไพรีดีน : อิมินที่ไม่ว่องไว | 277 |
| - ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ของไพรีดีน | 278 |
| - ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ของไพรีดีน | 278 |
| - ไพรีโดน | 279 |
| - ไพรีดีนที่มีหมู่กระตุ้น | 280 |
| - ไพรีดีน <i>N</i> -ออกไซด์ | 280 |
| - การประยุกต์ใช้ไพรีดีนลักษณะอื่น | 282 |
| วงเฮเทอโรไซเคิลสมาชิก 5 อะตอม | 283 |
| ฟิวเรนและไทโอฟีน | 286 |
| - ปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโตรไฟล์ของฟิวเรน | 286 |
| - ปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโตรไฟล์ของไทโอฟีนและฟิวเรน | 288 |
| ปฏิกิริยาของวงเฮเทอโรไซคลิก 5 อะตอม | 289 |
| - ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ | 289 |
| - วงสมาชิก 5 อะตอมกับปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ | 289 |
| - ไนโตรเจนแอนไอออน | 291 |
| วงสมาชิก 5 อะตอมที่มีไนโตรเจนมากกว่า 2 ขึ้นไป | 292 |
| - อิมิดาโซล | 292 |

| | |
|--|------------|
| - ไพรเอโซล | 294 |
| - เทพระโซล | 295 |
| เบนโซลลอมติดกับเฮเทอโรไซเคิล | 296 |
| - อินโดล | 296 |
| - HOBt | 298 |
| วงสมาชิก 6 อะตอมที่มีไนโตรเจนมากกว่า 2 | 299 |
| ควิโนลีนและไอโซควิโนลีน | 300 |
| - บทบาทไนโตรเจนบริเวณรอยเชื่อมตัวของวง | 301 |
| - วงลอมติดกันที่มีไนโตรเจนมากกว่าหนึ่งอะตอม | 302 |
| โครงสร้างเฮเทอโรไซเคิลที่ซับซ้อน | 303 |
| ประโยชน์ของเฮเทอโรไซเคิล | 305 |
| สรุป | 307 |
| คำถามท้ายบท | 308 |
| บทที่ 24 แอโรแมติก เฮเทอโรไซเคิล 2 | 311 |
| การไม่ต่อกันของคาร์บอน | 311 |
| - เฮเทอโรไซเคิลที่มีไนโตรเจน 2 อะตอม | 312 |
| 1,4-ไดคาร์บอนิล : การเตรียมไพโรล ไพโอฟิน และพิวเรน | 312 |
| การสังเคราะห์ไพรีดีนแบบอันท์ | 316 |
| - การสังเคราะห์ไพรีดีนด้วยวิธีการอื่น | 318 |
| การสังเคราะห์ไพราโซลและไพริดาซีน | 319 |
| - การสังเคราะห์ยาไวอะกรา | 320 |
| การสร้างวงไพริมิดีน | 322 |
| นิวคลีโอไฟล์อสมมาตร | 324 |
| การสังเคราะห์ไอซอกซาโซล | 325 |
| เทพระโซล | 327 |
| การสังเคราะห์อินโดลแบบพิซเซอร์ | 329 |
| ควิโนลีนและไอโซควิโนลีน | 334 |
| - การสังเคราะห์ควิโนโลน | 336 |
| เฮเทอโรอะตอมของวงลอมติดกันที่มากกว่าหนึ่ง | 338 |
| สรุป | 339 |
| คำถามท้ายบท | 341 |
| บรรณานุกรม | 344 |
| ประวัติผู้เขียน | 346 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| 20.1 | พลังงานกระตุ้นของการตั้งโปรตอนต่างชนิดกัน | 210 |
| 20.2 | พลังงานกระตุ้นของการตั้งโปรตอนต่างชนิดกัน | 211 |
| 20.3 | แสดงพลังงานการเกิดพันธะของนิวคลีโอไฟล์เรดิคัลและอิเล็กโตรไฟล์เรดิคัล | 219 |
| 22.1 | เปรียบเทียบ ΔG° ของวงสมาชิก 3 อะตอม และวงสมาชิก 4 อะตอม | 266 |

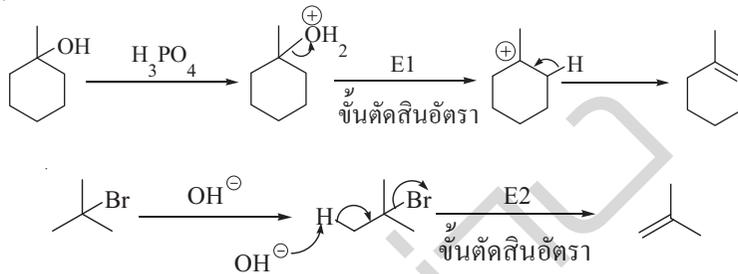
สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|---|------|
| 20.1 | แสดงค่าพลังงาน ΔG ของ $X-X$ ในการแตกออกเป็น $X^\cdot + Y^\cdot$ | 194 |
| 20.2 | แสดงการใช้อนุพันธ์แอลคีนในปฏิกิริยาเรดิคัลและผลผลิตร้อยละ | 218 |

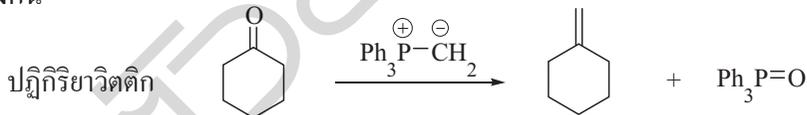
บทที่ 13

การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่

มีหลายบทที่กล่าวถึงปฏิกิริยาของแอลคีนมาแล้ว และพบว่าในการเตรียมแอลคีนจะเกี่ยวข้องกับกลไก E1 และ E2 เช่น

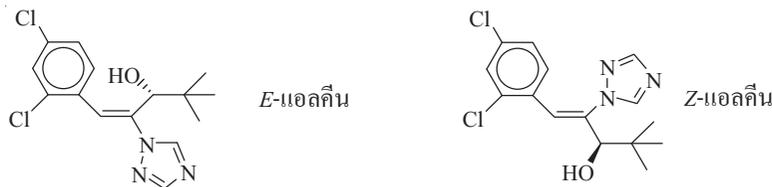


หรือบางปฏิกิริยาการเตรียมแอลคีนจากสารประกอบคาร์บอนิลอาศัยปฏิกิริยาวิตติกโดยมีฟอสฟอรัสไฮไลต์เป็นรีเอเจนต์ ในบทนี้จะกล่าวถึงการควบคุมการเกิดพันธะคู่เพื่อให้ได้ E หรือ Z ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ไอโซเมอร์แอลคีนเหล่านี้จะมีสมบัติทางกายภาพ อุณหภูมิหลอมเหลว หรือคุณสมบัติทางเคมีแตกต่างกัน

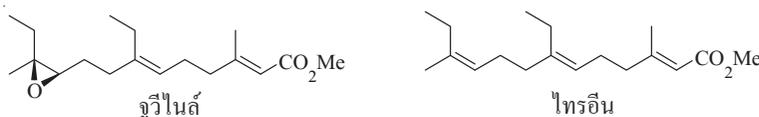


ความสำคัญในการควบคุมพันธะคู่

เมื่อพิจารณาฤทธิ์ทางชีวภาพของไดนิโคนาโซล (diniconazole) สารนี้สามารถกำจัดเชื้อราได้ปรากฏว่า E-แอลคีนจะยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ ในขณะที่ Z-แอลคีนไม่มีฤทธิ์ดังกล่าว จึงเป็นที่น่าสนใจศึกษาความจำเพาะที่เกิดขึ้นนี้

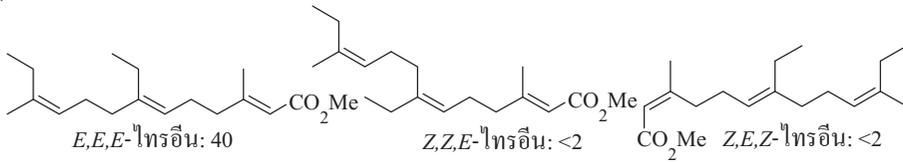


แมลงอาศัยฮอร์โมน จูวีไนล์ (juvenile) เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมการเจริญเติบโตในแต่ละขั้น โครงสร้างสารนี้มีฟอกไกไซด์เป็นองค์ประกอบและมาจากไทรอินของอนุพันธ์ไอโซพรีน



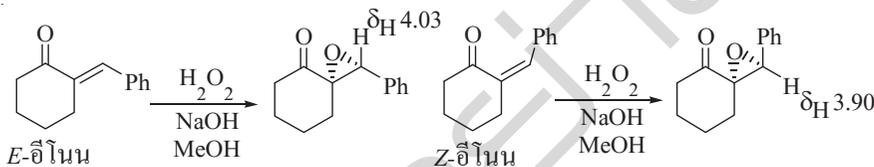
2 ■ ■ เคมิอินทรีย์ขั้นสูง 2 (ภาค 2)

ในการสังเคราะห์ไทรอินอื่นที่คล้ายกันเพื่อนำไปยับยั้งการเจริญเติบโตของแมลงโดยการควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่พบว่าแต่ละโครงสร้างให้ฤทธิ์การยับยั้งที่แตกต่างกัน ดังแสดง

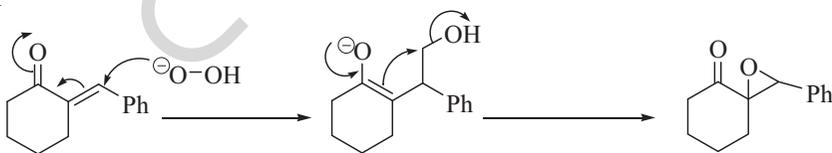


จากตัวอย่างที่ผ่านมาจะเห็นว่าความแตกต่างของ *E* และ *Z* ไอโซเมอร์แอลคีนที่มีผลความแตกต่างในด้านคุณสมบัติ เมื่อเป็นเช่นนี้การสังเคราะห์ให้เลียนแบบธรรมชาติหรือการพัฒนาโครงสร้างของแอลคีนจะต้องเลือกใช้รีเอเจนต์หรือสภาวะของปฏิกิริยาที่จะสามารถควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ให้ได้

ปฏิกิริยาเคมีของ *E* หรือ *Z* ไอโซเมอร์กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเบสจะให้ไอพอกไซด์ที่มีสเตอริโอเคมีและอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน

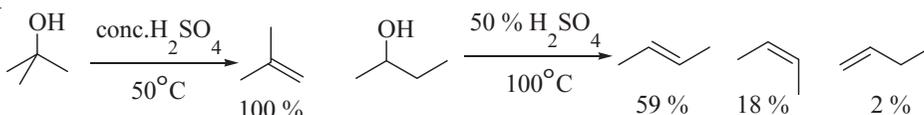


จากปฏิกิริยาข้างบนการเกิดไอพอกไซด์ชันของ *E*-อีโนนได้สารผลิตภัณฑ์ภายในเวลา 2 ชั่วโมง 78% ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ *Z*-อีโนนช้ามาก (1 สัปดาห์) และเกิดเพียง 50% เท่านั้น สำหรับกลไกเริ่มจากการเติมแบบสังยุคและตามด้วยการปิดวง ซึ่งจะเห็นว่าพันธะ O—O แตกง่ายและการปิดวงสมาชิก 3 อะตอม เกิดอย่างรวดเร็วและจะไม่ทำให้สเตอริโอเคมีเปลี่ยนแปลง



ปฏิกิริยาการกำจัดออก : ควบคุมการเลือกไม่ได้

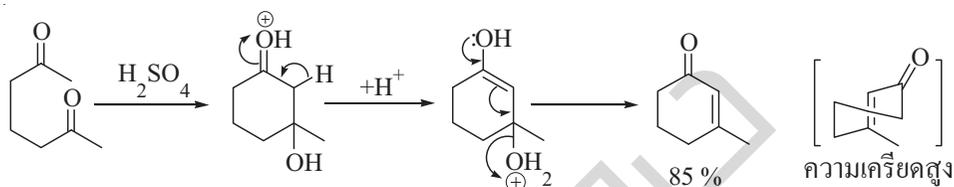
การใช้ปฏิกิริยาการกำจัดเตรียมแอลคีนจากแอลกอฮอล์หรือแอลคิลไฮไลด์นั้นเกิดได้ดี เช่น ปฏิกิริยากำจัดน้ำออกจาก 3°-แอลกอฮอล์ เพราะการดึงโปรตอนในขั้นกำจัดออกมีความจำเพาะจึงทำให้เกิดแอลคีนชนิดเดียวเท่านั้น ในทางตรงข้ามการกำจัดน้ำออกจาก 2°-แอลกอฮอล์ กลับเกิดแอลคีนได้มากมาย ทั้งนี้เป็นเพราะไม่มีการเลือกจำเพาะการดึงโปรตอนเกิดขึ้นได้หลายตำแหน่ง สำหรับแอลคีนที่มีหมู่แทนที่มากจะมีปริมาณมากที่สุด ดังสมการ



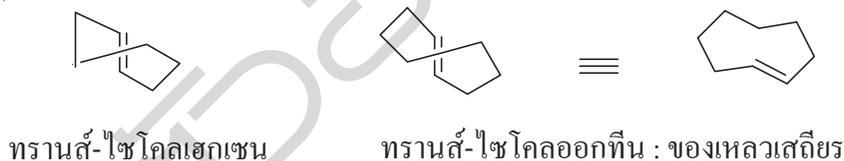
เมื่อเป็นเช่นนี้จะมีวิธีอย่างไรจึงจะควบคุมให้เกิดแอลคีนเพียงไอโซเมอร์เดียว ซึ่งสามารถสรุปหลักการเบื้องต้นได้ดังนี้ 1) จะเกิดกับวงสมาชิก 6 อะตอม 2) มักเกิดไอโซเมอร์แบบ *E* ซึ่งเสถียรมากกว่าแบบ *Z* 3) ภาวะของปฏิกิริยามักเป็นแบบการควบคุมจลนศาสตร์ และ 4) ขึ้นกับสเตอริโอเคมีของสารตั้งต้นและการเกิดปฏิกิริยา

1. การเกิดซีส-แอลคีน : วงสมาชิก 3 ถึง 7 อะตอม

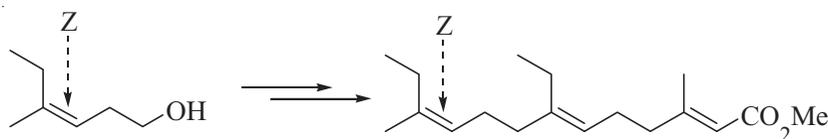
จากการเพิ่มวงแบบโรบินสันได้วงสมาชิก 6 อะตอมก่อน และขึ้นของสุดท้ายจะกำจัดน้ำได้แอลคีน ในการเกิดพันธะคู่ในวงสมาชิก 6 อะตอม เป็นแบบซีสอยู่แล้วเพราะการเกิดแบบทรานส์จะทำให้วงมีความเครียดสูงมาก ดังแสดง



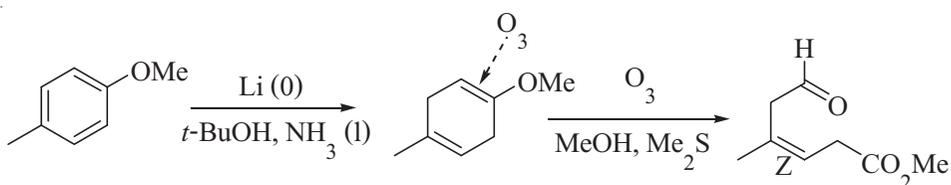
ในทำนองเดียวกันกับวงสมาชิก 3 4 5 และ 7 ก็ไม่สามารถเกิดทรานส์แอลคีนได้ สำหรับวงสมาชิก 8 อะตอมใหญ่พอที่จะวางตำแหน่งของพันธะคู่ให้อยู่ในรูปของทรานส์ได้ เมื่อเป็นเช่นนี้การวางแบบเรขาคณิตพันธะคู่รูปแบบซีสจึงไม่เหมาะสมและไม่เสถียรเท่ากับทรานส์



วิธีการข้างต้นจัดเป็นการควบคุมการเกิดพันธะคู่ให้เป็นไปตามต้องการ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารตั้งต้นที่เป็นไซคลิกแอลคีน กรณีจิวไนล์ฮอร์โมนจะเห็นได้ชัดว่าระหว่างการสังเคราะห์ยังคงรักษาแบบเรขาคณิตแบบ *E* ไอโซเมอร์ไว้ได้

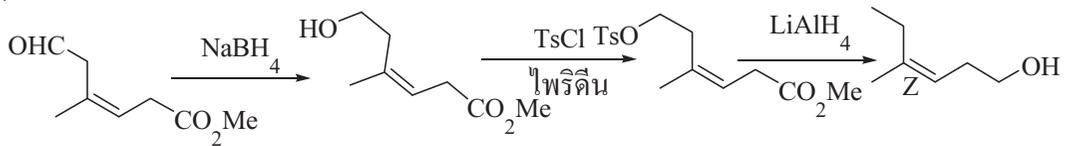


ในการเตรียม *Z*-แอลคีนอาจเตรียมได้ง่ายโดยการเปิดวงสารประกอบไซคลิกของเบนซีนที่ถูกรีดิวซ์ในขั้นแรกก่อนแล้วตามด้วยการแตกสลายด้วยโอโซน ดังแสดง

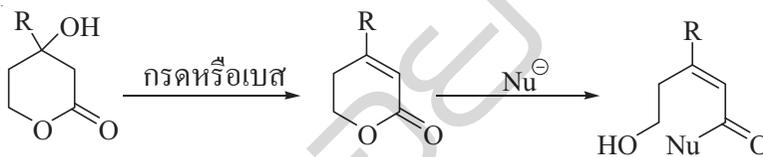


4 ■■ เคมีอินทรีย์ขั้นสูง 2 (ภาค 2)

จากสมการปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเบิร์ช ซึ่งได้ซีสแอลคีน 2 พันธะ ที่ว่องไวต่อการแตกสลายด้วยไอโซนเพราะพันธะคู่ด้านบนมีหมู่เมทอกซีซึ่งส่งอิเล็คตรอนมาที่พันธะคู่ได้ นอกจากนั้นในบางปฏิกิริยาสารตั้งต้นที่มีพันธะคู่ยังคงสภาพแบบเรขาคณิตของพันธะคู่อยู่ได้เนื่องจากรีเอเจนต์เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่นโดยไม่เกี่ยวข้องกับพันธะคู่ กล่าวคือ การใช้ไซเดียมบอโรไฮไดรไรด์รีดิวซ์แอลคิลไฮด์เป็นแอลกอฮอล์ จากนั้นป้องกันด้วยโทซิลคลอไรด์ ขึ้นต่อมารีดิวซ์เอสเทอร์ให้เป็นแอลกอฮอล์ ในขณะที่ว่องไวกับไฮไดรไรด์จะเข้าชนหมู่ -OTs หลุดออกไปด้วยกลไก S_N2 ดังแสดง

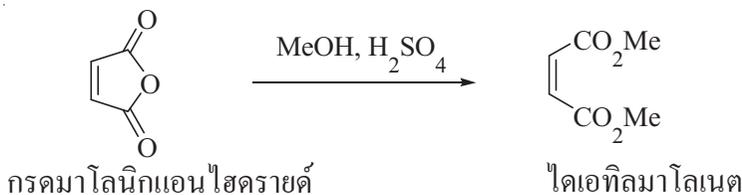


การสร้างพันธะคู่ในสารประกอบแลกโทนหรือกรดแอนไฮไดรไรด์ที่มีรูปแบบเรขาคณิตของพันธะคู่เป็นซีสทำได้ง่ายโดยการเติมเบสลงไป เหตุที่ได้แบบนี้เป็นเพราะอยู่ในวงสมาชิก 6 อะตอมนั่นเอง นอกจากนี้เมื่อสลายแลกโทนด้วยนิวคลีโอไฟล์ให้แตกวงออกมาแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ก็ยังคงสภาพไว้เช่นเดิม

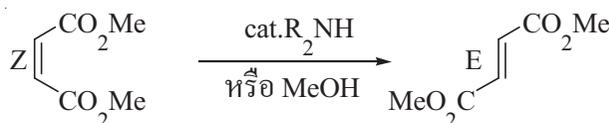


2. เสถียรภาพของแอลคีน : สมดุลแบบอุณหพลศาสตร์

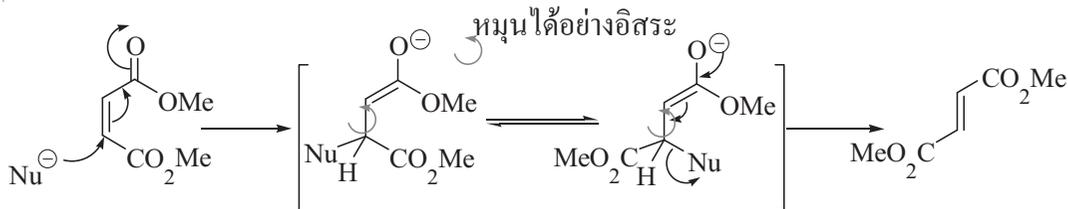
แอลคีนที่โครงสร้างไม่เป็นวง (acyclic) มักเสถียรกว่าแอลคีนที่เป็นวง (cyclic) เพราะมีความกีดขวางน้อยกว่า นอกจากนี้การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง Z และ E ไอโซเมอร์ก็ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เพราะมีพันธะไพซัดขวางการหมุนพันธะ อีกทั้งพลังงานที่ใช้หมุนพันธะไพมากถึง 260 kJmol⁻¹ และการหมุนพันธะซิกมาเท่ากับ 10 kJmol⁻¹ ในการต้มมาลิตแอนไฮไดรไรด์ด้วยสารแอลกอฮอล์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งจะได้ซีสแอลคีนตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นว่าแอลคีนแบบวงเสถียรน้อยกว่าแบบไม่เป็นวง ดังแสดง



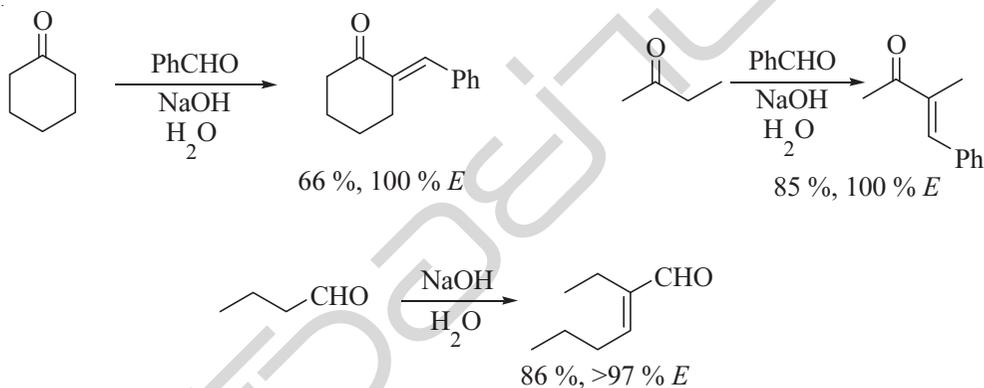
ไดเมทิลมาโลเนตเป็นของเหลวมีจุดเดือด 199-202 °C เมื่อนำสารนี้มาทำปฏิกิริยากับ 2°-เอมีน จะได้ไดเมทิลฟิวมาเลต (dimethyl fumarate) ที่มีแบบเรขาคณิตเป็นทรานส์และมีสถานะเป็นของแข็ง



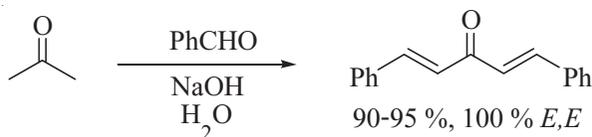
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบการเติมสังยุคด้วยเอมีนหรือเมทานอลหรือนิวคลีโอไฟล์อื่นเมื่อนิวคลีโอไฟล์เข้าชนพันธะคู่จะแตกออกทำให้ได้พันธะเดี่ยวที่สามารถหมุนได้อย่างอิสระ เมื่อเป็นเช่นนี้จะได้แบบเรขาคณิตที่เป็นทรานส์ตามมา ขึ้นของการกำจัดออกอยู่ในสภาพสมดุลของสารมัธยันตร์ซึ่งจะทำให้มีการกำจัดนิวคลีโอไฟล์ออกมาได้อีก จึงทำให้ได้ไคเมทิลฟิวทาลิกเป็นของแข็ง ดังแสดง



ปฏิกิริยาแอลคอลลที่มีมีการกำจัดน้ำจะมีกลไกเหมือนกับปฏิกิริยาข้างบนและสารผลิตภัณฑ์จะได้ *E*-ไอโซเมอร์ที่เสถียรเสมอและปฏิกิริยาดังกล่าวผันกลับไม่ได้ ดังแสดง

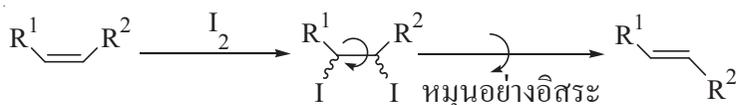


ปฏิกิริยาแอลคอลลของแอซีโทนกับเบนซาลดีไฮด์หรือที่รู้จักกันในชื่อของ ปฏิกิริยาไดเบนซิลิดีน-ดีน แอซีโทน (dibenzylidene acetone, dba) เตรียมได้โดยง่ายซึ่งในระหว่างสารมัธยันตร์จะเปลี่ยนเป็น *E*-ไอโซเมอร์ที่เสถียร สารประกอบนี้ใช้เป็นองค์ประกอบของครีมกันแดดและใช้ในเคมีของโลหะอินทรีย์ดังสมการ

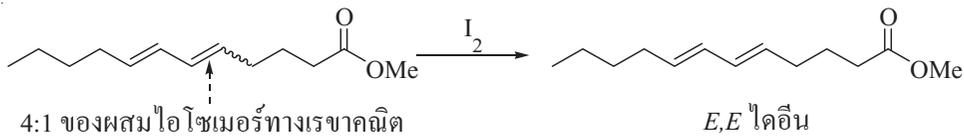


3. พันธะคู่ที่ไม่สังยุคกับหมู่คาร์บอนิล

นอกจากจะใช้ไอโอดีนในการเติมที่ตัวรับไม่เคล็ดแล้วยังนำมาใช้กับแอลคีนธรรมดาที่ไม่สังยุคกับหมู่คาร์บอนิลได้ รีเอเจนต์นี้ใช้ในการเปลี่ยนแบบเรขาคณิตของแอลคีนจากซิสเป็นทรานส์ได้ ดังแสดง

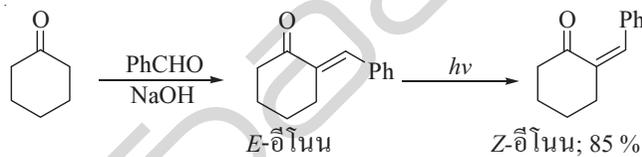


มีนักเคมีญี่ปุ่นต้องการเตรียม *E*, *E*-ไดอิน จึงนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่เป็นพิษต่อระบบประสาท (neurotoxic) สารนี้แยกได้จากพิษของกบชนิดหนึ่ง การใช้ปฏิกิริยาวิทคิกจะทำให้ได้สารนี้ แต่มีของผสม *E* : *Z* ในอัตราส่วน 4:1 ดังนั้นเพื่อให้เกิดแบบเรขาคณิต *E*, *E* ไอโซเมอร์อย่างสมบูรณ์จึงใช้ไอโอดีน โดยมีแสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

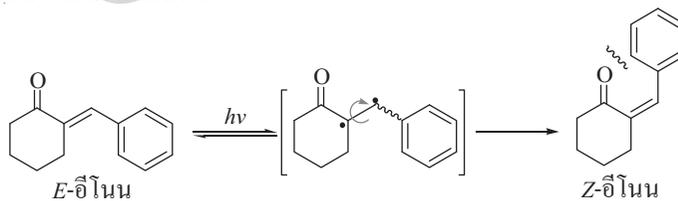


4. การเปลี่ยน *Z*-ไอโซเมอร์เป็น *E*-ไอโซเมอร์ด้วยแสง

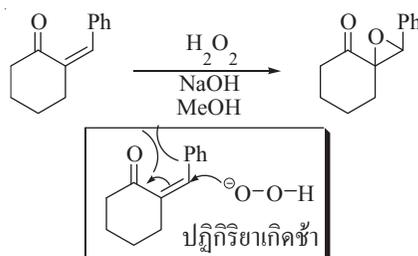
แสงสามารถทำให้เกิดสถานะสมมูลระหว่าง ไอโซเมอร์ทั้ง 2 ของแอลคีนได้โดยจะไปกระตุ้นให้เปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนไพ (π) ไปสู่สถานะการเปลี่ยนแปลงของพันธะไพ (π*) นอกจากนี้ยังพบว่าเฉพาะทรานส์แอลคีนที่ดูดกลืนแสงได้ดีกว่าซิสแอลคีน แสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นสูงสุด ปัจจัยทางด้านการกีดขวางเนื่องจากขนาดจะเป็นตัวผลักดันให้ ซิส-แอลคีนบิดตัวเองรอบพันธะเดี่ยวขณะได้รับแสงให้เป็นทรานส์-แอลคีน ผลของการเปลี่ยนแปลงนี้จะทำให้ระบบสังยุคเสียไปได้ เช่น *E*-อีโนนที่เกิดจากปฏิกิริยาแอลดอลของไซโคลเฮกซาโนนกับเบนซาลดีไฮด์จะให้ *E*-แอลคีนซึ่งเมื่อได้รับแสงที่มีความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ตจะเปลี่ยนเป็น *Z*-แอลคีนถึง 85% ดังสมการ



เมื่อ *E*-อีโนนได้รับแสงจะเกิดสถานะเปลี่ยนแปลงได้สารมัธยันตร์แบบไครเรติคัลซึ่งจะเกิดการหมุนหมู่ฟีนิลรอบพันธะเดี่ยวได้ *Z*-อีโนนที่ระนาบสังยุคมีประสิทธิภาพน้อยกว่า *E*-อีโนน เนื่องจากเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาด ดังแสดง

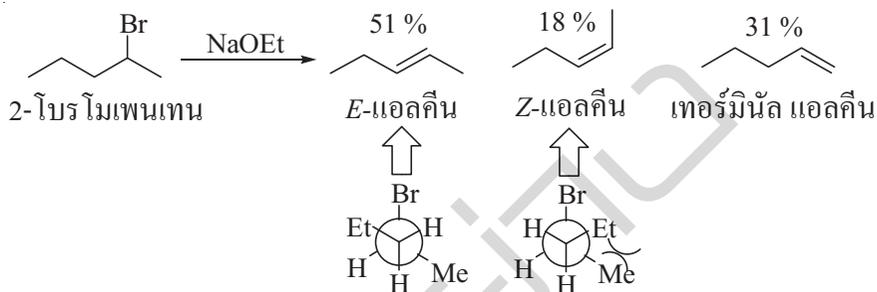


การเกิด *Z*-อีโนนยังส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันช้าตามไปด้วยเพราะการเติมสังยุคของนิวคลีโอไฟล์ใดๆ ก็ตามจะเกิดได้ดีกับสารประกอบอีโนนมีระบบสังยุคที่ดี ดังสมการ

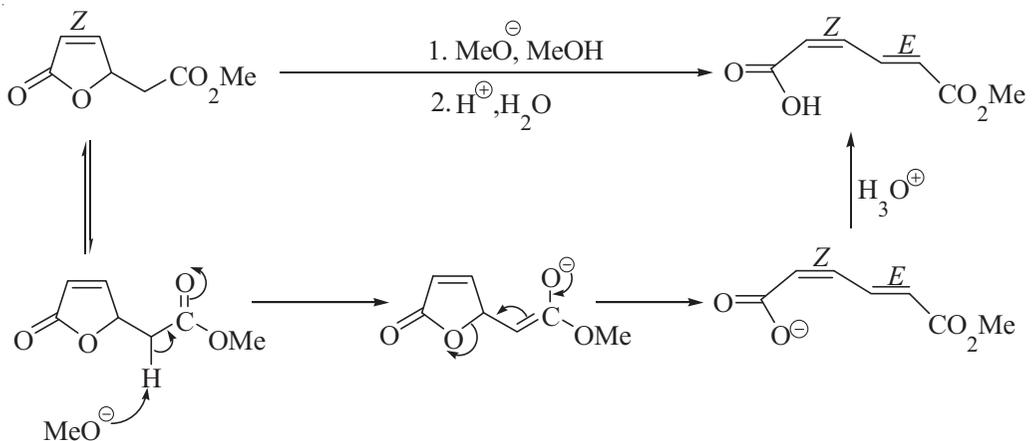


5. สเตอริโอเลือกในปฏิกิริยาการกำจัด : การเตรียม *E*-แอลคีน

จากปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E1 ที่ได้กล่าวไว้บทที่ 1 มักให้ *E*-แอลคีนเสมอเพราะที่สถานะเปลี่ยนแปลงมีพลังงานต่ำกว่าการเกิด *Z*-แอลคีน อาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยา E1 เป็นการเลือกสเตอริโอที่ถูกควบคุมด้วยจลนศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาแบบ E2 จะคล้ายคลึงกันถ้ามีการเลือกดึงโปรตอนของเบสเกิดขึ้นได้ง่าย เช่น การดึงโปรตอนของโครงสร้าง 2-โบรโมเพนเทนที่สถานะเปลี่ยนแปลงมักจะจัดตัวตรงข้ามแบบขนานกัน (anti-periplanar) เกิดได้โดยง่ายเพราะมีพลังงานต่ำและไม่เกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาดเลย ในทางตรงข้ามการเกิด *Z*-แอลคีนมีหมู่เอทิลและเมทิลผลัดกันจึงทำให้พลังงานของสถานะเปลี่ยนแปลงนี้สูงมากยังผลให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อย ดังสมการ

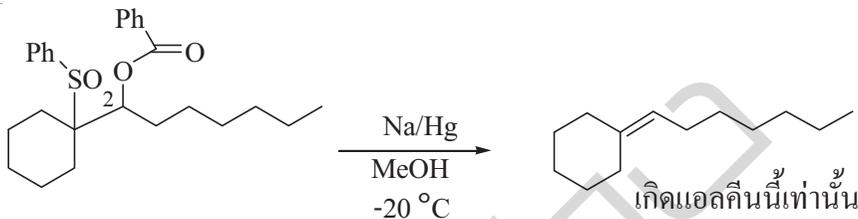


อย่างไรก็ตามทั้งกลไกการกำจัดแบบ E1 และ E2 มีการเลือกสเตอริโอที่ตีมาก ซึ่งในทางตรงข้ามปฏิกิริยานี้ก็มีการเลือกบริเวณที่ไม่ดีเช่นเดียวกัน ทั้งการเลือกสเตอริโอและการเลือกบริเวณจะสอดคล้องกันในกลไกแบบ E1cB จะเห็นในตัวอย่างของการเปิดวงแลกโทนไม่อิ่มตัวโดยเบส พบว่าพันธะคู่ภายในโมเลกุลยังคงแบบเรขาคณิตเป็น *Z* และพันธะคู่ใหม่ที่เกิดด้านนอกวงเป็นแบบ *E* จากการศึกษาพบว่าการเกิด *E* ไอโซเมอร์ จะหลีกเลี่ยงการกีดขวางเนื่องจากขนาดคั้งนั้นการเลือกสเตอริโอจึงต้องทำให้หมู่ต่างๆ อยู่ห่างกันมากที่สุด นอกจากนี้การเลือกบริเวณดึงแอลฟา-โปรตอนของเอสเทอร์ด้านนอกแทนการเข้าชนแบบการเติมสังยุคหรือการเข้าชนโดยตรงจึงเกิดขึ้นอย่างง่ายดายดังแสดง

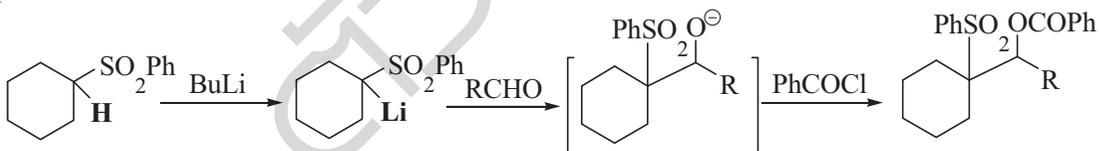


ปฏิกิริยาจูเลียโอลิฟินเนชัน : การสร้างแอลคีนเฉพาะบริเวณ

เป็นปฏิกิริยาการกำจัดออกชนิดหนึ่งที่เกิดกับสารตั้งต้นที่มีหมู่ฟีนิลซัลโฟนิล ($-\text{PhSO}_2$) และเบนโซเอต ($-\text{PhCO}_2$) ปฏิกิริยานี้เป็นการสร้างพันธะคู่ที่มีการเลือกบริเวณที่สมบูรณ์เพราะเกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนที่มีหมู่ทั้ง 2 เท่านั้น ปฏิกิริยานี้ใช้ตัวรีดิวซ์เป็นรีเอเจนต์แรงให้เกิดปฏิกิริยาจำพวกโซเดียมอะมัลกัม (sodium metal in mercury) การกำจัดแบบนี้ยังเกิดกับสารตั้งต้นอื่นที่มีหมู่ฟีนิลซัลโฟนิลอยู่ติดกับหมู่ผละออกอื่นๆ ด้วย จึงเรียกการเกิดพันธะคู่แบบนี้ว่า จูเลียโอลิฟินเนชัน (Julia olefination) ชื่อนี้ตั้งเป็นเกียรติให้แก่ มาร์ค จูเลีย (Marc Julia) สำเร็จการศึกษาปริญญาเอก ณ วิทยาลัยอิมพีเรียล กรุงลอนดอน ประเทศอังกฤษ โดยมี เซอร์ เดเรค บาร์ตัน (Sir Dereck Barton) เป็นอาจารย์ที่ปรึกษา

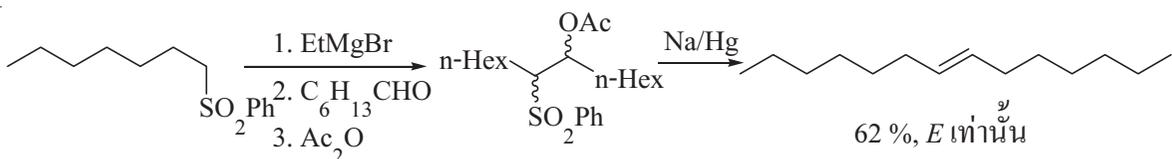


หมู่ผละออกส่วนใหญ่เป็นคาร์บอกซิเลต เช่น แอซีเทตหรือเบนโซเอตซึ่งเตรียมได้โดยปฏิกิริยาแอลคิลของสารประกอบซัลโฟนิลกับแอลดีไฮด์ ปฏิกิริยานี้เบสชีวทิลเลียมหรือกรีนวาร์รีเอเจนต์จะดึงโปรตอนที่คาร์บอนซัลเฟอร์ แอนไอออนที่เกิดขึ้นจะถูกทำให้เสถียรโดยซัลเฟอร์เพราะมี d-ออร์บิทัล จากนั้นออกซิแอนไอออนถูกแอซีทิลเลชันโดยเบนโซอิลคลอไรด์ ก็จะได้สารตั้งต้นในสำหรับการกำจัดต่อไป

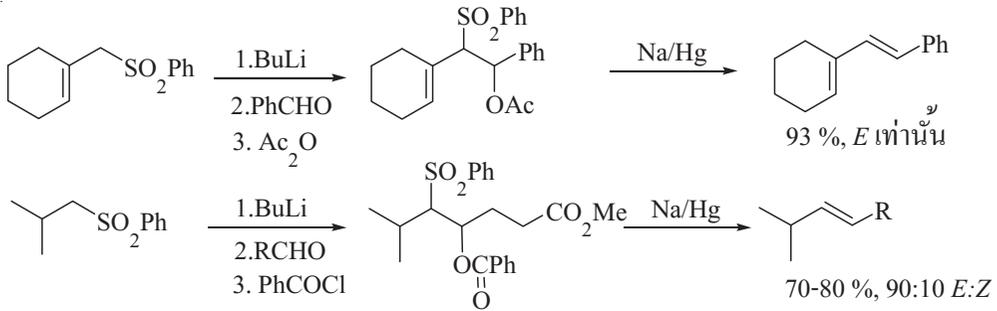


1. ปฏิกิริยาจูเลียโอลิฟินเนชัน : การเลือกสเตอริโอ

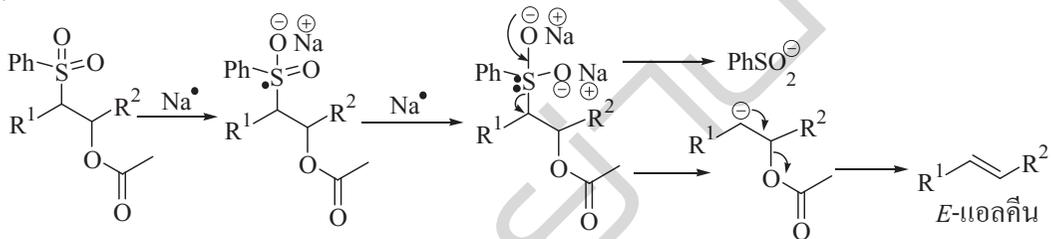
การเตรียมสารประกอบแอลคีนไฮโดรคาร์บอนที่มีแบบเรขาคณิตของพันธะคู่เป็น *E* นั้น



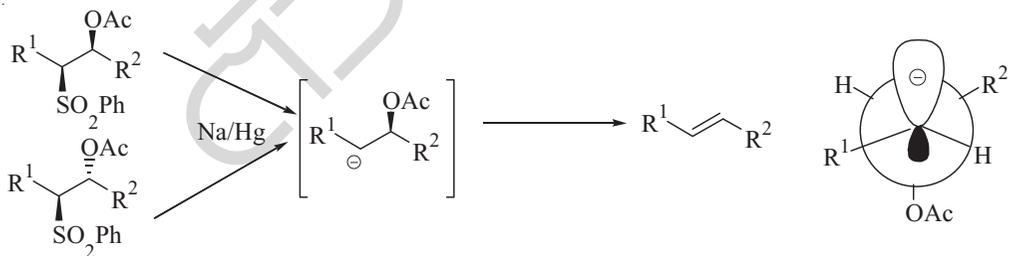
ในขั้นของการเตรียมสารตั้งต้นจะมีการต่อสายโซ่คาร์บอนให้ยาวออกไปด้วยดังปฏิกิริยาที่กล่าวถึงแล้ว ซึ่งในที่นี้ใช้เอทิลแมกนีเซียมโบรไมด์ทำหน้าที่เป็นเบสเข้าดึงโปรตอนของซัลโฟนิลและใช้กรดแอนไฮดไรด์เป็นแอซีเลตรีเอเจนต์ จะเห็นว่าการจัดตัวของซัลโฟนิลและเบนโซเอตจะวางตัวตรงข้ามกันเพื่อหลีกเลี่ยงการกีดขวาง เมื่อรีดิวซ์ด้วยโซเดียมอะมัลกัมก็จะได้ *E*-ไอโซเมอร์ ดังแสดง



สำหรับกลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยที่โซเดียมให้อิเล็กตรอนเดี่ยวแก่ซัลโฟนก่อน แรดิคัลที่เกิดขึ้นนี้จะรับอิเล็กตรอนจากโซเดียมอีกครั้งทำให้ได้ไดแอนไอออนที่เกิดขึ้นที่ออกซิเจนของซัลโฟน ไดแอนไอออนหนึ่งจะทำให้พันธะ C—S แตกออกได้คาร์เบนไอออนชั่วคราว (transient carbanion) ซึ่งไดแอนไอออนนี้จะไล่หมู่เอซีเทตหรือเบนโซเอตออกไปแล้วได้พันธะคู่ดังแสดง

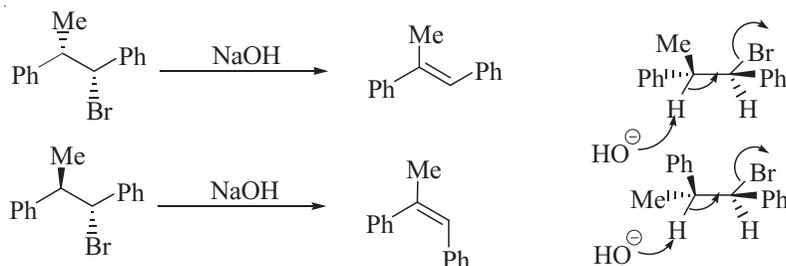


ในการเกิดคาร์เบนไอออนซึ่งเป็นสารมัธยฐานที่มีครึ่งชีวิตยาวพอที่จะจัดโครงสร้างให้เป็นแบบ E ได้อย่างสมบูรณ์ ปฏิกิริยานี้ไม่ใช่สเตอริโอจำเพาะเพียงแต่มีการปรับโครงสร้างให้หลีกเลี่ยงการกีดขวางได้มากที่สุดเท่านั้น ถึงแม้ว่าสารตั้งต้นจะเป็นไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ก็ตาม

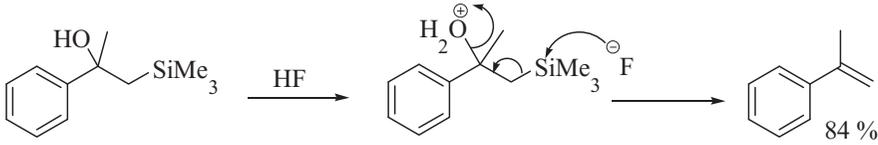


สเตอริโอจำเพาะของการกำจัดออก : ไอโซเมอร์แอลคีนบริสุทธิ์

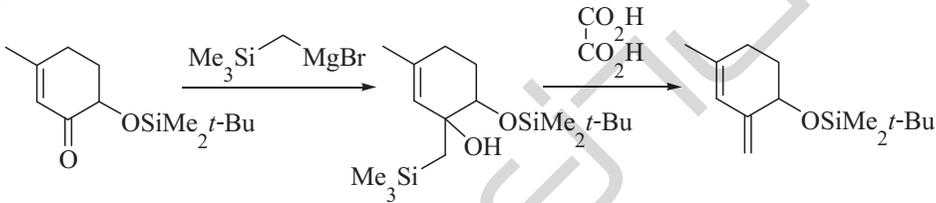
กลไกการกำจัดแบบ E2 มีความเฉพาะตรงที่การจัดตัวที่สถานะเปลี่ยนแปลงแบบตรงข้ามที่ขนานกัน การจัดตัวแบบนี้จะหลีกเลี่ยงการกีดขวางเนื่องจากขนาดได้ดี นอกจากนี้จะต้องไม่มีไฮโดรเจนอื่นที่มีโอกาสถูกเบสดึงได้ในเวลาเดียวกัน



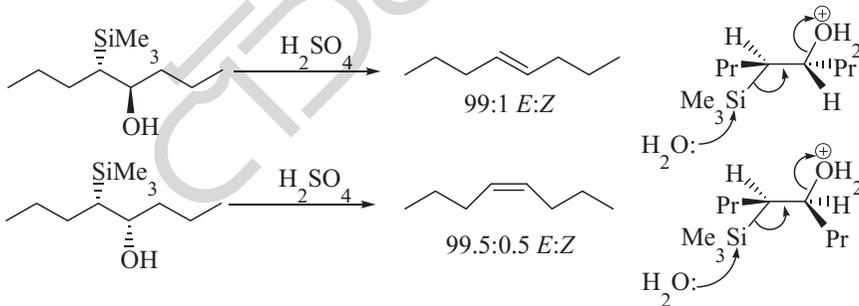
ในการกำจัดออกนั้นมักมีกลุ่มอะตอมอื่นที่ทำหน้าที่คล้ายๆ กับไฮโดรเจนได้ เช่น หมู่ $\text{Me}_3\text{Si-}$ ซึ่งจะถูกรีดออกโดยกลุ่มนิวคลีโอไฟล์แข็งแรงโดยเฉพาะอย่างยิ่ง F^- หรือ RO^- เป็นต้น ปฏิกริยาปีเตอร์สัน (Peterson reaction) เป็นการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลออกจากแอลกอฮอล์ในสภาวะกรด กลไกนี้เป็นการเลือกบริเวณโดยสมบูรณ์เพราะมุ่งไปที่หมู่ไทรเมทิลซิลิลโดยตรง



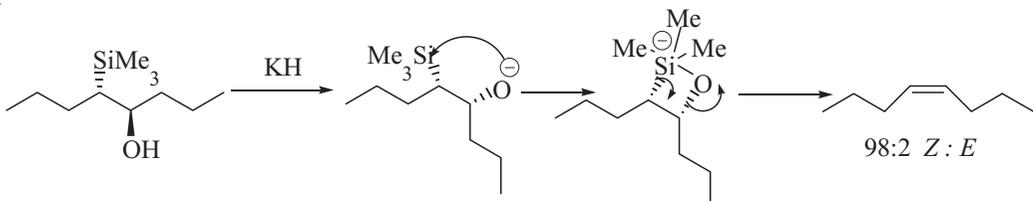
ตัวอย่างต่อไปนี้จะเกิดสารผลิตภัณฑ์เพียงตัวเดียวเท่านั้น พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะคู่นอกวง (exocyclic double bond) ที่สังยุคกับพันธะคู่ภายในวง ทั้งยังมีหมู่ซิลิลที่กีดขวางเข้าดิ่งอีกหมู่หนึ่งคงไว้ด้วย แนวคิดนี้นำไปใช้ในการสังเคราะห์ส่วนโมเลกุลของของแทกซอล (taxol) ใช้เป็นสารป้องกันมะเร็งดังแสดง



การเกิดปฏิกริยาปีเตอร์สันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งนั้นอาจมีข้อจำกัดเหมือนกัน พร้อมทั้งความบริสุทธิ์ของไดเอสเตอร์ไอโซเมอร์ของสารตั้งต้นก็จะมีผลต่อแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ที่เกิดขึ้นด้วย ดังแสดง



ในการแก้ปัญหาโดยการเพิ่มผลผลิตร้อยละให้เป็นไอโซเมอร์ จะใช้วิธีเปลี่ยนจากกรดเป็นการใช้เบสในการเร่งปฏิกริยาเบสเหล่านั้นได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KH) หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaH) เบสไฮดรอกไซด์จะดึงโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลเกิดออกซิแอนไอออน ซึ่งจะชนที่หมู่ซิลิกอนโดยจัดตัวแบบขนานข้างเดียวกัน (syn-periplanar) ทำให้วงสมาชิก 4 อะตอมของซิลิกอนแตกออกเนื่องจากเกิดความเครียดของวงและก่อกับพันธะ C-O และ C-Si แข็งแรงน้อยกว่าพันธะ C-C ดังแสดง

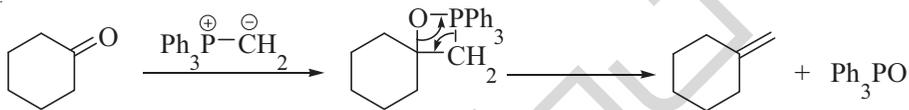


ได้เคยกล่าวถึงแล้วว่า การจัดตัวที่ตรงข้ามแบบขนานกันจะนำไปสู่กลไกการกำจัดออกที่เป็นเช่นนี้ เพราะมีการวางแนวพันธะที่ออร์บิทัลสามารถเชื่อมซ้อนกันได้ดี สำหรับในส่วนของกรวางตัวแบบขนานข้างเดียวกันที่เป็นวงสมาชิก 4 อะตอมของปฏิกิริยาวิทิกจะเกิดการกำจัดออกได้เพราะมีความเครียดสูง

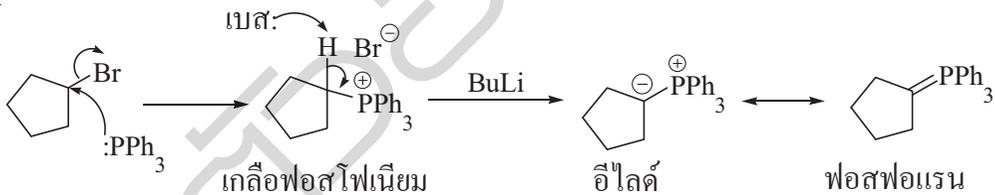
การเลือกสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาปีเตอร์สันที่ให้แอลคีนมีแบบเรขาคณิตแตกต่างกันจะต้องใช้กรดหรือเบสเข้าทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามปัญหาของปฏิกิริยานี้ยังคงอยู่ที่ความบริสุทธิ์ของไอโซเมอร์เดียวที่เกิดขึ้น

ปฏิกิริยาวิทิก

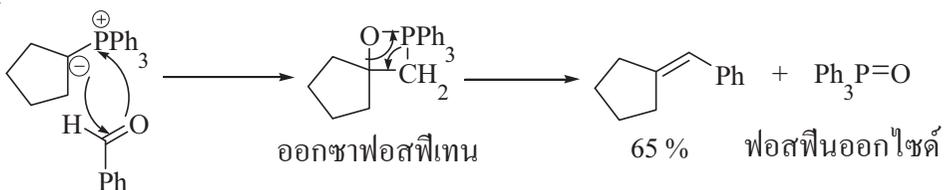
เป็นปฏิกิริยาที่การกำจัดไม่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจน สารมัธยंत्रที่เกิดขึ้นคล้ายกับปฏิกิริยาของปีเตอร์สันแตกต่างกันที่ปฏิกิริยาวิทิกเป็นฟอสฟอรัส การสลายวงสมาชิก 4 อะตอม เกิดได้เอง ณ ที่เดิมซึ่งไม่สามารถแยกออกมาได้ ดังสมการ



ปฏิกิริยาของไตรฟีนิลฟอสฟีนกับแอลคิลแฮไลด์ได้เกลือฟอสโฟเนียม ฟอสฟอรัสประจุบวกที่เกิดขึ้นจะเพิ่มความเป็นกรดให้แก่โปรตอนที่ถัดออกไปได้มากขึ้น เมื่อเติมเบสที่มีความแรงระดับกลาง เช่น บิวทิลลิเทียม ลงไปจะได้ฟอสโฟแรนหรือที่เรียกว่า ฟอสฟอรัสอีไลด์



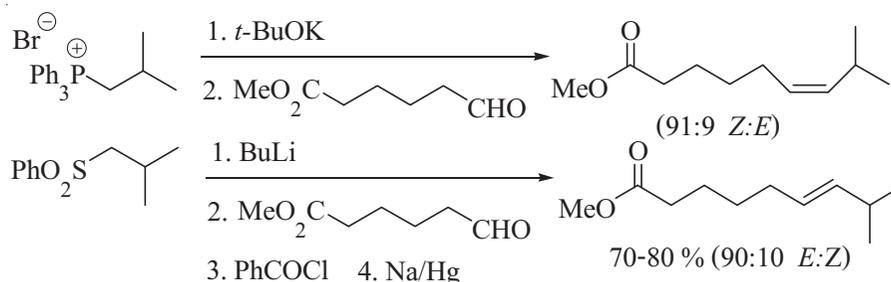
สารมัธยंत्रอีไลด์สามารถแยกออกมาอย่างอิสระได้แต่ต้องนำมาใช้ทันที เมื่อนำอีไลด์เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดวงสมาชิก 4 อะตอม ออกซาฟอสไฟเทน (oxaphosphetane) ขึ้นมา สารมัธยंत्रนี้จะเกิดการกำจัดได้ด้วยตัวเองและมีแรงผลักดันที่สำคัญคือการสร้างพันธะคู่ที่แข็งแรงของ $\text{P}=\text{O}$ ในฟอสฟีนออกไซด์ ดังแสดง



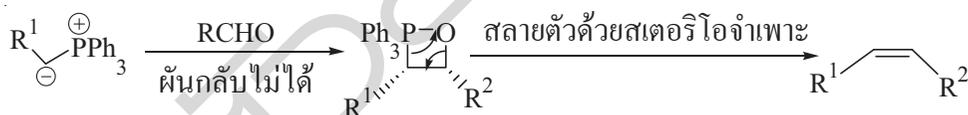
1. สเตอริโอเลือกของปฏิกิริยาวิทิก

ปฏิกิริยาวิทิกนำมาใช้สังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติจำนวนมากซึ่งบางครั้งแอลคีนที่ได้มีแบบเรขาคณิตเป็นไปได้ทั้ง *E* และ *Z* ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ที่อะตอมคาร์บอนอีไลด์ ดังสมการ

จะต้องเตรียมสารนี้ให้อยู่ในรูปเอสเทอร์ก่อน โดยให้ปลายโซ่คาร์บอนมีแบบเรขาคณิตของแอลคีนเป็น *E* ถ้าเปรียบเทียบการใช้ไอไลด์ไม่เสถียรกับปฏิกิริยาจะพบว่า จะได้ *Z* และ *E*

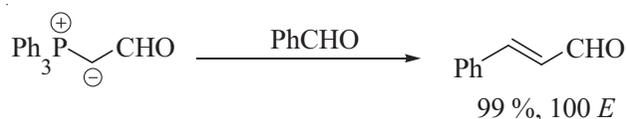


ทำไมไอไลด์ไม่เสถียรจึงเลือกสเตอริโอเป็นแบบ *Z* ในปฏิกิริยาวิทติก โดยความเป็นจริงมีความซับซ้อนมากซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การเกิดออกซาฟอสไฟเทนและการสลายเป็นแอลคีน ในการเกิดสารมัธยันตร์วงสามเหลี่ยม 4 อะตอมนั้นเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับเพราะหมู่แอลคิลมีขนาดเล็กสามารถอยู่ข้างเดียวกันได้และมีเหตุผลที่เกี่ยวกับสมมาตรออร์บิทัล (orbital symmetry) จึงทำให้อะตอมของฟอสฟอรัสและออกซิเจนอยู่ข้างเดียวกันในแนวขนาน (syn-periplanar) การจัดตัวแบบนี้จัดเป็นสเตอริโอจำเพาะ ซึ่งคล้ายกับปฏิกิริยาปีเตอร์สันในภาวะเบส ไอไลด์ที่ไม่เสถียรนี้ไม่มีอิทธิพลของหมู่แอลคิลต่อแอนไอออนเท่าใดนัก กอปรกับวงค่อนข้างแบนราบจึงทำให้หมู่ R ซี่งไปอยู่ข้างเดียวกันและปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยจลนศาสตร์ เมื่อเป็นเช่นนี้การกำจัดออกจึงเป็นแบบซิน ดังแสดง

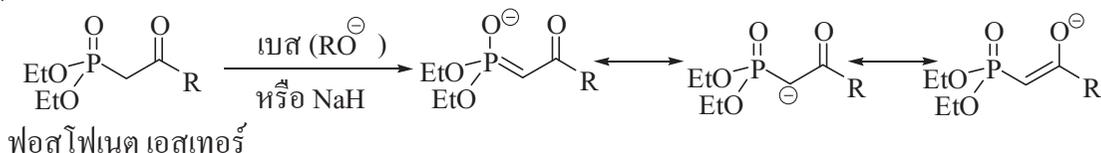


3. การเลือกสเตอริโอแบบ *E*

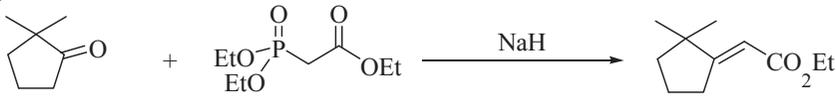
ไอไลด์เสถียร โดยมีพันธะคู่ของหมู่คาร์บอนิลทำให้มีการกระจายของอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเบนซาลดีไฮด์จะได้แอลดีไฮด์สังยุคที่มีแบบเรขาคณิตเป็น *E*



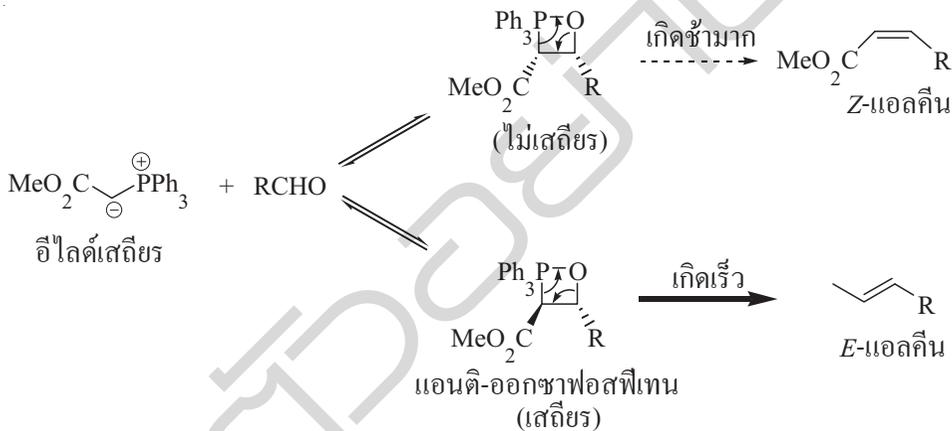
ไอไลด์เสถียรบางชนิดตกผลึกด้วยน้ำได้จึงไม่ค่อยว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากนัก เช่น กรณีเกลือฟอสโฟเนียม นักสังเคราะห์จึงใช้ฟอสโฟเนตเอสเทอร์แทน



เมื่อนำฟอสโฟเนตเอสเทอร์มาตั้งโปรตอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือเมทอกไซด์จะได้อินอลด์แอนไอออน เมื่อทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนจะให้ *E*-แอลคีน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ฮอร์เนอร์-วอดเวิร์ท-เอมมอน (Horner-Wadsworth-Emmons reaction) ดังสมการ

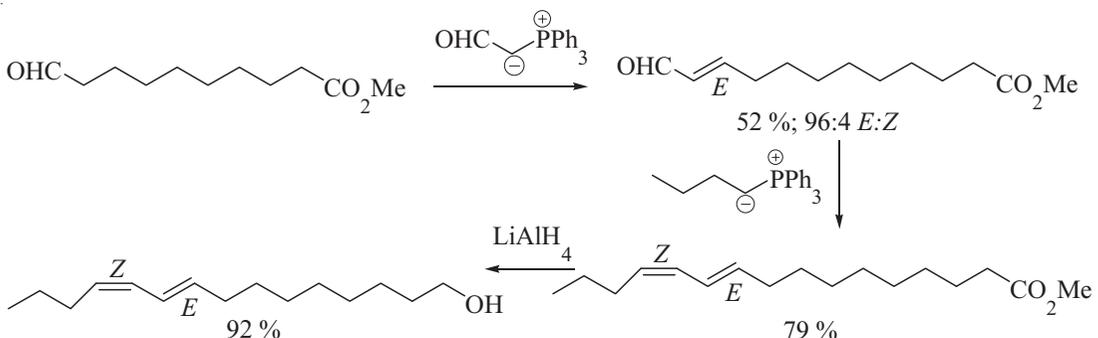


การอธิบายการเกิด *E*-แอลคีนเริ่มจากเมื่ออีไลด์เสถียรทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดออกซาฟอสไฟเทนซึ่งสามารถผันกลับเป็นสารตั้งต้นได้ การเลือกสเตอริโอไอโซเมอร์นั้นถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically controlled) ณ สถานะเปลี่ยนแปลงมีโอกาสเกิดออกซาฟอสไฟเทน 2 แบบ กรณีที่เป็น *trans*-ไดเอสเทอร์โอไอโซเมอร์ออกซาฟอสไฟเทนจะย้อนกลับเป็นสารตั้งต้นเร็วกว่าการกำจัดออกเป็นสารผลิตภัณฑ์เนื่องจากปฏิกิริยานี้ไม่ได้ถูกควบคุมโดยจลนศาสตร์ทำให้หมู่เกาะทั้ง 2 กระทบต่อกัน เมื่อเป็นเช่นนี้โอกาสเกิด *Z*-แอลคีนจึงเป็นไปได้้น้อยมาก



สำหรับ *trans*-ไดเอสเทอร์โอไอโซเมอร์ ออกซาฟอสไฟเทนมีหมู่ทั้ง 2 วางตัวคนละระนาบกับวงสมาชิก 4 อะตอม เพื่อหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดความเกะกะทำให้สถานะเปลี่ยนแปลงของออกซาฟอสไฟเทนมีเสถียรภาพมากพอจะเปลี่ยนไปเป็น *E*-แอลคีนได้ง่าย

ในการสังเคราะห์บอมไบคอล (bombykol) พีโรโมนของไหมตัวเมียที่สร้างขึ้นเพื่อล่อตัวผู้ให้มาผสมพันธุ์ สารนี้ประกอบด้วย *Z, E*-แอลคีนในสายโซ่คาร์บอนเดียวกัน ปฏิกิริยาวิตติกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พีโรโมนดังกล่าวได้เป็นอย่างดี

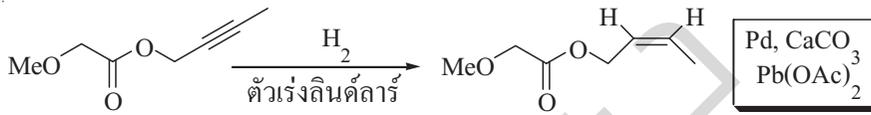


การเลือกสเตอริโอในการเติมของแอลไคน์

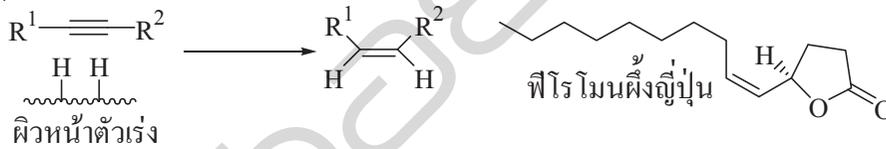
หัวข้อสุดท้ายก่อนสิ้นสุดบทนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาการเติมแอลไคน์ ซึ่งจะได้ *E, Z*-แอลคีนโดยใช้ตัวรีดิวซ์ที่สามารถเกิดการเลือกสเตอริโอได้ และก็มีรีเอเจนต์บางชนิดที่ทำให้เกิดแอลคีนแบบผลิตภัณฑ์จำเพาะ *Z* หรือ *E* แอลคีนแบบใดแบบหนึ่ง

1. การใช้ตัวเร่งลิנדลาร์

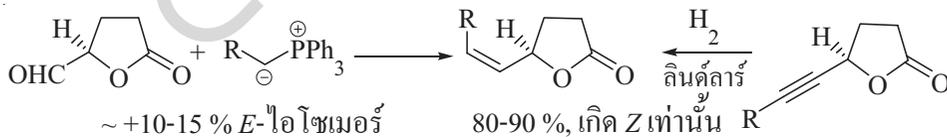
การเตรียมสารประกอบ *Z*-แอลคีนบริสุทธิ์ มีความจำเป็นต้องศึกษากลไกและปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแอลคีนเป็นแอลเคนโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งและยังได้เคยเสนอการรีดิวซ์แอลไคน์เป็นแอลคีนที่สามารถควบคุมการเลือกทางเคมี (chemoselectivity) ได้ เช่น การใช้ตัวเร่งลิנדลาร์ เป็นต้น



กลไกโดยทั่วไปนั้นไฮโดรเจนมีการเติมแอลไคน์ข้างเดียวกัน โดยยึดเกาะบนผิวหน้าของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่ง เมื่อเป็นเช่นนี้การเลือกสเตอริโอจึงเกิดขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้



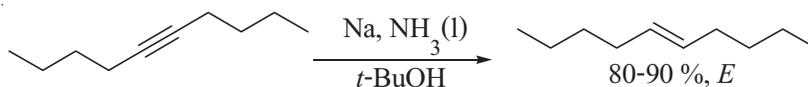
เมื่อเปรียบเทียบการเตรียม *Z*-แอลคีน กับปฏิกิริยาวิทติคพบว่า ถึงแม้จะเป็นวิธีการที่แตกต่างกันแต่ก็นำมาซึ่งการเตรียมพีโรโมนของผึ้งญี่ปุ่นเช่นเดียวกัน ดังแสดง



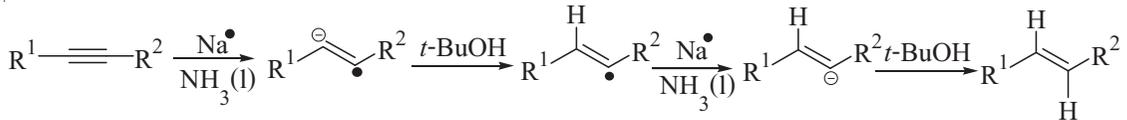
แต่ในกรณีนี้ปฏิกิริยาวิทติคจะไม่ได้ *Z*-แอลคีนทั้งหมดจะมี *E*-แอลคีนปนอยู่บ้างประมาณ 10-15% ซึ่งการใช้ตัวเร่งลิנדลาร์จะให้ผลน่าพอใจกว่า และจากการสังเคราะห์ในธรรมชาติพบว่าแบบเรขาคณิต *Z* จะให้ฤทธิ์ทางชีวภาพที่ดีกว่า *E*-แอลคีน

2. การใช้โลหะโซเดียม/แอมโมเนียเหลว

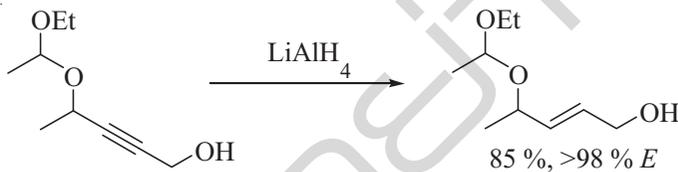
การเตรียม *E*-แอลคีนที่ดีอีกวิธีหนึ่งเป็นการรีดิวซ์แอลไคน์ด้วยโลหะโซเดียม/แอมโมเนียเหลว ทั้งนี้ไฮโดรเจนจะเกิดการเติมแบบตรงข้าม ดังแสดง



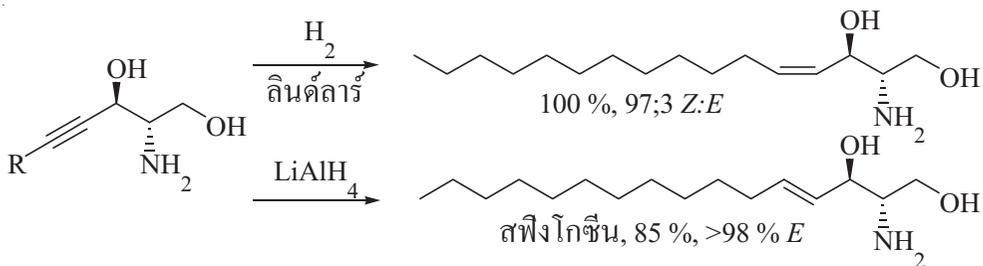
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากโลหะโซเดียมให้อิเล็กตรอนไปยังออร์บิทัล LUMO ของพันธะสาม (1 ใน 2 ออร์บิทัลที่ตั้งฉากกับซิกมาออร์บิทัล) ได้เรดิคัล-แอนไอออน ซึ่งแอนไอออนจะดึงโปรตอนจากสารละลายแอมโมเนียให้ไวนิลเรดิคัล ต่อมาโลหะโซเดียมให้อิเล็กตรอนแก่ไวนิลอีกครั้งทำให้เกิดแอนไอออนที่ปรับตัวให้มีแบบเรขาคณิตแบบทรานส์ที่เสถียร แอนไอออนนี้จะดึงโปรตอนจากสารละลายแอมโมเนียอีกครั้งก็จะเกิด *E*-แอลคีน ในการเกิดแอนไอออนทั้ง 2 ครั้งนั้นออร์บิทัลจะถูกบังคับให้ชี้ไปคนละด้านของพันธะคู่และอยู่ในแนวแบนราบที่มีพันธะไพของหมู่ไวนิลบังคับไว้ ด้วยสาเหตุนี้เองจึงเกิดแบบเรขาคณิตที่เป็นทรานส์หรือ *E* แอลคีน ดังแสดง



การรีดิวซ์แอลไคน์ด้วย $LiAlH_4$ เป็นทางเลือกหนึ่งในการเตรียม *E*-แอลคีนจากแอลไคน์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและอีเทอร์อยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะอาศัยออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสร้างสารเชิงซ้อนในขณะรีดิวซ์พันธะสาม

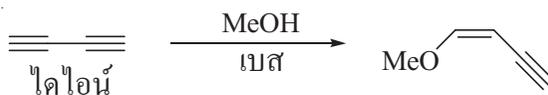


จากที่ผ่านมามะจะเห็นว่าการเติมที่แอลไคน์มีข้อได้เปรียบ 2 ประการคือ 1) เทอร์มินัล แอลไคน์สามารถเกิดแอลคิลเลชันได้ ในขณะที่ปฏิกิริยาวิทติกและปฏิกิริยาจูเลียไม่สามารถเกิดขึ้นได้ 2) การใช้แอลไคน์สามารถเตรียมแอลคีนทั้ง *E* และ *Z* แอลคีนไอโซเมอร์ ในการสังเคราะห์สฟิงโกซีน (sphingosine) ของนักเคมีชาวสวีตเซอร์แลนด์ เป็นสารองค์ประกอบของเซลล์เมมเบรน ก็สามารถใช้แอลไคน์เป็นสารตั้งต้นและใช้การรีดิวซ์ได้ทั้ง 2 แบบ ดังแสดง

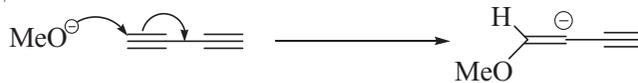


3. ปฏิกิริยาการเติมแอลไคน์ด้วยนิวคลีโอไฟล์

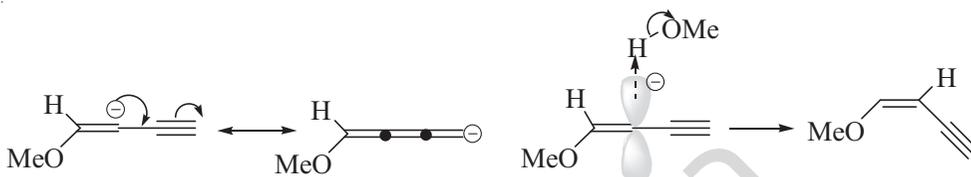
สารประกอบไดไอน์ (diyne) เป็นสารตั้งต้นที่ดีในการเตรียม *Z*-1-เมทอกซีบิว-1-อิน-3-ไอน์ (*Z*-1-methoxybut-1-en-3-yne) ปฏิกิริยานี้เตรียมได้โดยง่ายเพราะมีสารตั้งต้นจำหน่าย



สารละลายเมทานอลในเบสจะสร้างเมทอกไซด์ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่แรงในการเข้าชนพันธะสามข้างหนึ่งทำให้ได้สารมัธยันตร์แอนไอออนสังยุค ดังแสดง



สารมัธยันตร์แอนไอออนมีเสถียรภาพโดยการเกิดเรโซแนนซ์ได้และมีโลบของแอนไอออนอยู่ทางด้านตรงข้ามกับหมู่เมทอกไซด์ จึงทำให้เกิดการตั้งโปรตอนจากเมทานอลได้ง่าย ดังสมการ

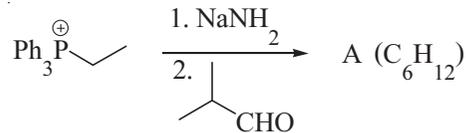


สรุป

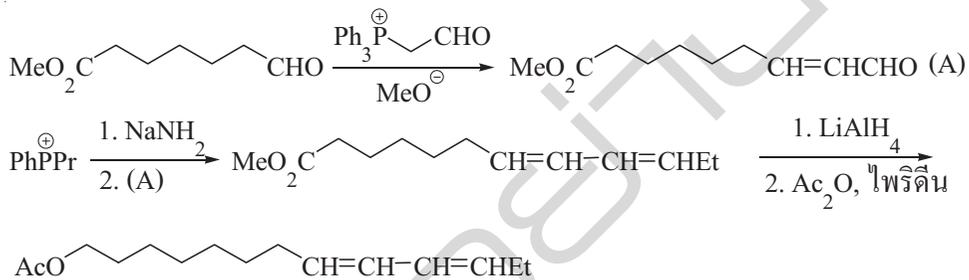
การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่อาศัยการเลือกสเตอริโอแบ่งออกเป็นการสังเคราะห์ *Z* และ *E* แอลคีน สำหรับการสังเคราะห์ *Z*-แอลคีนจะใช้ปฏิกิริยาวิตติกโดยจะต้องใช้อัลด์ที่ไม่เสถียรทำปฏิกิริยากับสารประกอบคาร์บอนิลแอลดีไฮด์หรือคีโตน วงสมาชิก 4 อะตอมของสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นจะแตกออกเป็นแอลคีนดังกล่าว นอกจากนี้การรีดิวซ์แอลไคน์ด้วยไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งลิנדลาร์วิธีการนี้ทำให้ได้ *Z*-แอลคีนปริมาณมาก สำหรับปฏิกิริยาปีเตอร์สันที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะทำให้วงสมาชิก 4 อะตอม ซึ่งจะทำให้เกิดการกำจัดออกแบบข้างเดียวกัน ในทางตรงกันข้ามการเตรียม *E*-แอลคีนใช้วิธีการของวิตติกได้แต่ต้องเป็นอัลด์ที่เสถียรเท่านั้น และถ้าจะให้มีการเลือกเกิด *E*-แอลคีนได้มากขึ้นจะใช้สารประกอบฟอสโฟเนตเอสเทอร์เป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาปีเตอร์สันที่ใช้ทรานส์ไดแอสเตอร์ไอโอโซเมอร์ของสารประกอบไซลิล โดยมีกรดเป็นตัวเร่งให้การกำจัดออกเกิด *E*-แอลคีนปริมาณมาก ปฏิกิริยาจูเลียทำให้มีการเลือกเกิด *E*-ไอโซเมอร์ได้ดีโดยที่สารตั้งต้นมีหมู่ผลออกเป็นแอซีเทตหรือเบนโซเอต ประการสุดท้ายการรีดิวซ์พันธะสามด้วยโลหะไซเดียมในแอมโมเนียเหลวเป็นการเตรียม *E*-แอลคีนที่ดีเพราะสารมัธยันตร์ไดแอนไอออนมีออร์บิทัลที่ชี้ไปคนละด้านของพันธะคู่ที่เบนราบ โดยมีพันธะไพเป็นตัวควบคุม

คำถามท้ายบท

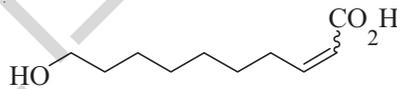
1. จงพิสูจน์โครงสร้างของสาร A เมื่อกำหนดข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีมาให้ดังนี้ δ_H 0.95 (6H,d, J 7 Hz), 1.60 (3H,d, J 5Hz), 2.65 (1H,double septuplet, J4 และ 7 Hz), 5.10 (1H, dd, J10 และ 4 Hz) และ 5.35 (1H,dq, J10 และ 5 Hz)



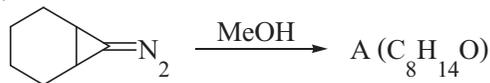
2. ไดเอสเทอร์ไอโอโซเมอร์เป็นฟีโรโมนของแมลงชนิดหนึ่งมีวิธีเตรียมได้ดังนี้ จงเขียนกลไกและอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น



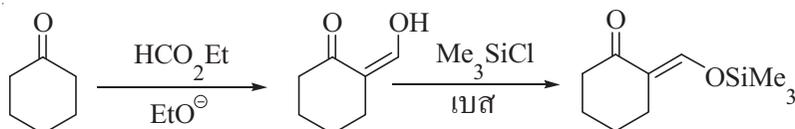
3. จงแสดงการเตรียมไอโซเมอร์เรซาคณิตต่อไปนี้



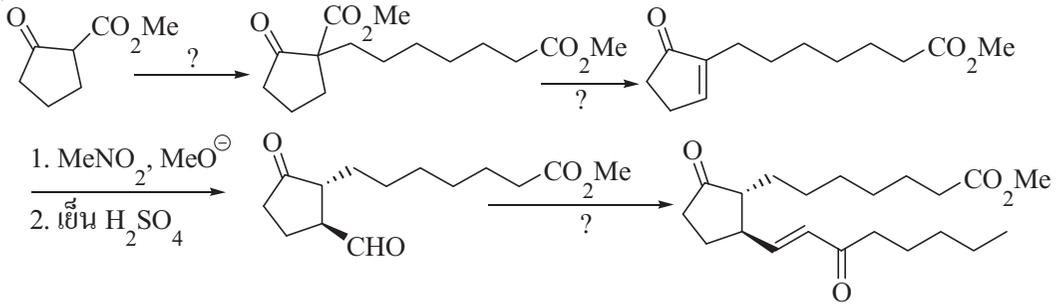
4. การสลายตัวของสารประกอบไดเอโซในเมทานอลได้แอลคีน A (C₈H₁₄O) ที่ไม่เสถียรและมีข้อมูล NMR ดังนี้ δ_H (ppm) 5.80 (1H,ddd, J 17.9, 9.2, 4.3 Hz), 5.50 (1H,dd, J 17.9, 7.9 Hz), 4.20 (1H,m), 3.50 (3H, s), และ 1.3-2.7 (8H, m,)



5. ทำไมปฏิกิริยาจึงให้แอลคีนที่แตกต่างกัน



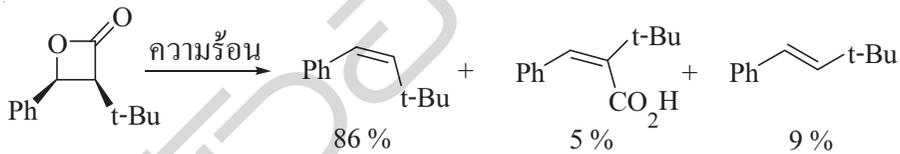
6. ในการสังเคราะห์พ羅斯ทาแกรนดินต่อไปนี้ใช้รีเอเจนต์อะไรและมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร



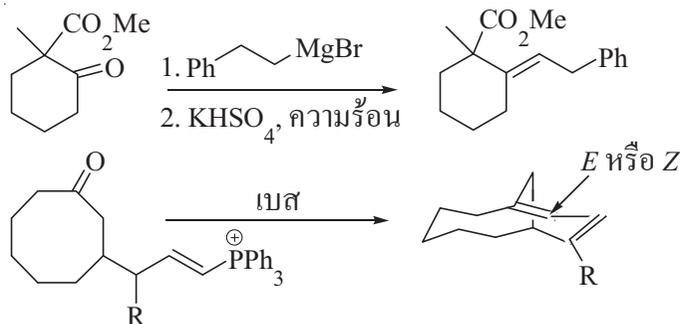
7. ไอโซยูจินอลเป็นองค์ประกอบในน้ำมันกานพลูซึ่งมีทั้ง *Z* และ *E* ไอโซเมอร์ จะมีวิธีการเตรียมสารนี้ได้อย่างไร



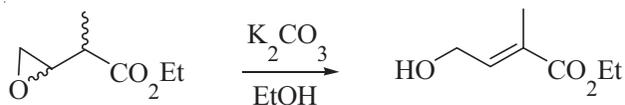
8. แลกโทนหนึ่งสลายตัวด้วยความร้อนให้ *Z*-แอลคีนมากกว่า *E*-แอลคีนและกรดคาร์บอกซิลิกสังยุค จงเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



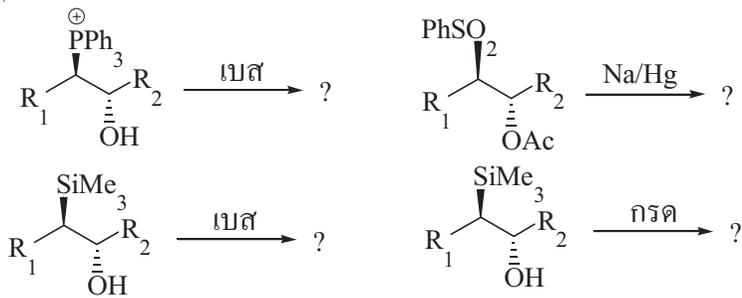
9. จากการเปลี่ยนแปลงต่อไปนี้ อะไรเป็นตัวควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ที่เกิดขึ้น



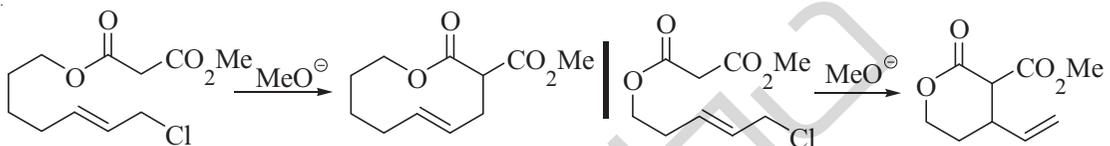
10. ทำไมการเปลี่ยนอีพอกไซด์นี้จึงให้ *E*-แอลคีนเพียงอย่างเดียว จงอธิบาย



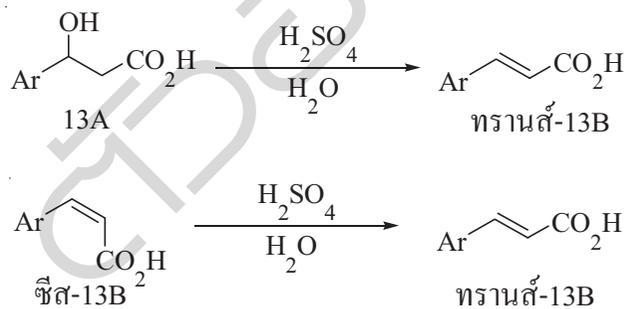
11. การเปลี่ยนแปลงต่อไปนี้จะมีแอลคินอะไบบ้างที่เกิดขึ้น จงอธิบายพร้อมทั้งเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยา



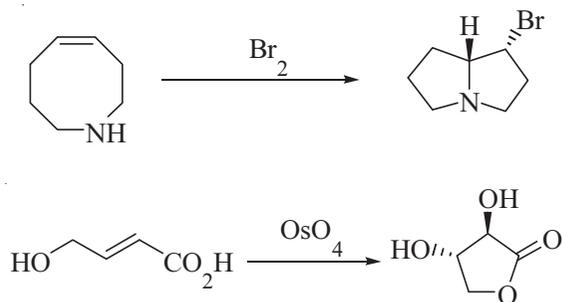
12. จงให้ความเห็นการเปลี่ยนแปลงการเกิดทั้ง 2 ปฏิกิริยา



13. กลไกการเกิดปฏิกิริยาของทรานส์-13B เป็นอย่างไร



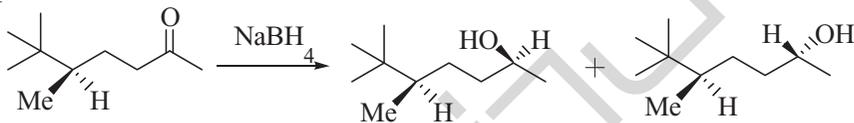
14. จงเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของแอลคินไอโซเมอร์เดียวต่อไปนี้



บทที่ 14

ปฏิกิริยาเลือกสเตอริโอสารประกอบวง

สำหรับบทนี้จะศึกษาการเกิดวงและสเตอริโอเคมีของสารประกอบที่เป็นวง ทั้งนี้สเตอริโอเคมีที่ว่ำนั้นจะเข้าใจง่ายกว่าโครงสร้างของสารอินทรีย์ที่เป็นโซ่เปิด เช่น การรีดิวซ์คีโตนจะได้แอลกอฮอล์ มีสเตอริโอเคมีที่ไคเรลคาร์บอนอย่างน้อย 2 แบบ และมีปริมาณของผสมของไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์มากหรือน้อยกว่า 50:50 ดังสมการ



ในทางกลับกันถ้านำอนุพันธ์ของคีโตนแบบวงจะทำให้เกิดผลแตกต่างจากสมการข้างบน โดยสิ้นเชิงซึ่งวงคีโตนที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโครงรูปโดยหมู่^{3°}-บิวทิลที่ชี้แบบอิกเวทอเรียล



นอกจากนี้การรีดิวซ์คีโตนด้วยรีเอเจนต์ขนาดใหญ่จะเข้าชนด้านอิกเวทอเรียลทำให้ได้แอลกอฮอล์ที่มีไฮดรอกซิลชี้ขึ้นแบบแกน ในขณะที่รีเอเจนต์เล็กๆ จะเข้าชนด้านแกนซึ่งให้หมู่ไฮดรอกซิลแบบอิกเวทอเรียลตามลำดับ จะเห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นการเลือกสเตอริโอ (stereoselective reaction) และเรียกสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นว่าการเลือกไดแอสเตอริโอไอโซเมอร์ ดังสมการ

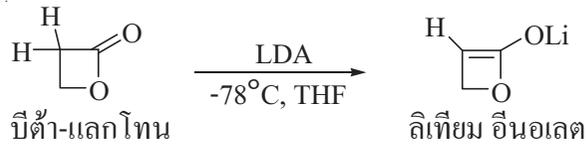


ปัจจัยสำคัญที่ทำให้เป็นเช่นนี้เนื่องจากวงคีโตนมีโครงรูปเดียวก็จริงแต่มีด้าน (face) ที่รีเอเจนต์เข้าชนได้ 2 ด้าน และในทางกลับกันคีโตนโซ่เปิดที่พันธะ C—C หมุนได้รอบทำให้การเข้าชนที่หมู่คาร์บอนิลไม่ได้ถูกควบคุมให้ได้สารผลิตภัณฑ์ตามต้องการ

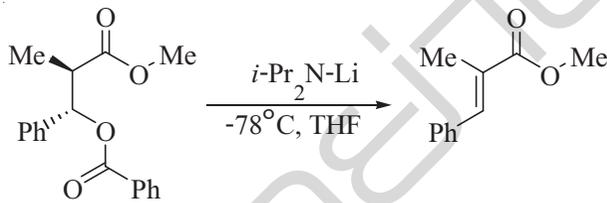
ปฏิกิริยาของวงเล็ก

1. วงสมาชิก 4 อะตอม

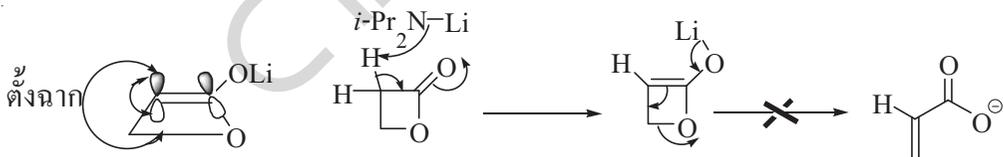
สารประกอบนี้โดยทั่วไปถ้าเป็นพันธะอิมตัววงไม่แบนเรียบจึงทำให้โครงสร้างอเล็กน้อย ในขณะที่แลกโทนของจะมีโครงสร้างโมเลกุลแบนเรียบ จึงทำให้สารนี้ทำปฏิกิริยากับ LDA ที่ -78°C ได้แอลกอฮอล์ที่เสถียร เป็นที่น่าสนใจว่าแอลกอฮอล์นี้เสถียรอยู่ได้ ทั้งๆ ที่มีออกซิเจนที่ตำแหน่งบีต้าซึ่งอาจเกิดการกำจัดออกได้ ดังสมการ



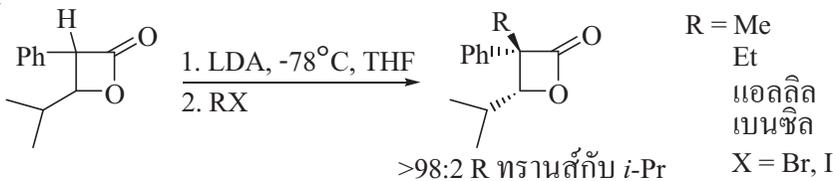
สิ่งที่ตรงกันข้ามกับวงอินอเลตที่กล่าวถึงข้างบนคือ การกำจัดออกจะเกิดขึ้นกับอินอเลต โห้เปิดที่มีออกซิเจนที่ตำแหน่งบีต้าคล้ายกัน ดังแสดง



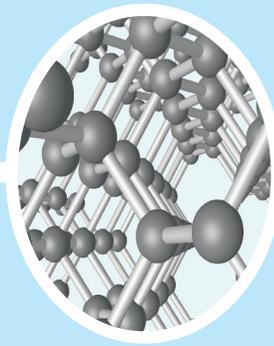
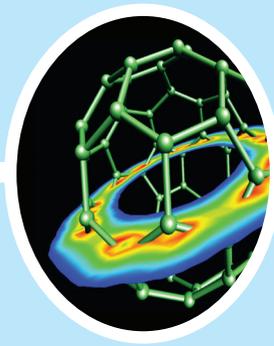
จากโครงสร้างที่แบนเรียบของอินอเลตวงสมาชิก 4 อะตอม ทำให้มีไพ-ออร์บิทัลที่ตำแหน่งแอลฟาตั้งฉากกับออร์บิทัลของคาร์บอนที่หมู่คาร์บอนิลเดิม จึงไม่สามารถเกิดการกำจัดออกได้ ซึ่งเป็นข้อดีที่อินอเลตเข้าทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไฟล์ได้ง่าย



แลกโทนที่มีหมู่ไอโซโพรพิลที่ตำแหน่งบีต้าจะเอื้อให้มีการดึงแอลฟาโปรตอนได้ง่าย ดังนั้นเมื่อเปลี่ยนเป็นอินอเลตจะเกิดแอลคิลเลชันกับแอลคิลแฮไลด์แบบต่างๆ ได้ดี ดังสมการ



จากปฏิกิริยาข้างบนหมู่ฟีนิลจะอยู่ระนาบเดียวกับวงอินอเลตหรือกับพันธะคู่ในขณะที่หมู่ไอโซโพรพิลซึ่งลงไปอีกด้านหนึ่ง เมื่อเป็นเช่นนี้อิเล็กโทรไฟล์จึงเข้าชนด้านบนซึ่งตรงข้ามกับหมู่ไอโซโพรพิล ดังสมการ



เป็นหลักในการศึกษารายวิชา 4025301
ของนักศึกษาระดับปริญญาโท หลักสูตรครุศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา แขนงเคมี

และ

- สำหรับห้องสมุด
- อาจารย์ผู้สอน
- เป็นคู่มือประกอบในชั้นเรียน
- ท่านผู้สนใจทั่วไป
- เพื่อเป็นแนวทางการนำไปศึกษาเพื่อประโยชน์ทางธุรกิจได้
- ทบทวนศึกษาเพิ่มเติม



ดวงกลมพับลิชซิ่ง
นำเสนอหนังสือดี มีคุณค่า

เคมีอินทรีย์ขั้นสูง 2 (ภาค2)



ราคา บาท