



เคมีอินทรีย์

LOGO

ปฏิบัติการของสารอินทรีย์

Thitiphan Chimsook

Department of Chemistry, Faculty of
Science, Maejo University

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

- ❖ Mechanism คือ กลไกการดำเนินไปของปฏิกิริยา
- ❖ ปฏิกิริยาอาจเกิดเพียงขั้นเดียว หรือมากกว่าโดยเกิดเป็นลำดับขั้น เช่น เกิดเป็น 2 ขั้นคือ

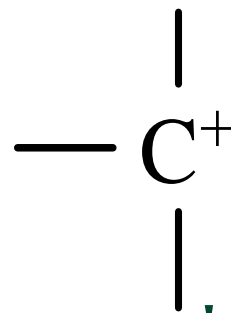


สารที่ได้จากขั้นแรก คือ I เรียกสารนี้ว่า สารมัธยันต์ (intermediate) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาในขั้นต่อไปได้

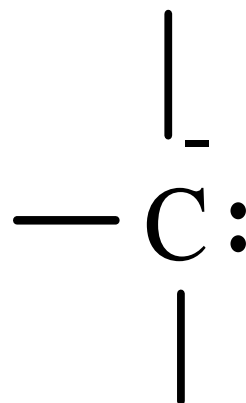
ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

❖ สารมัธยันต์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมีหลายแบบ เช่น

1. **Carbocation** คือ อะตอมคาร์บอนที่มีประจุบวก มี 6 electron และ 3 พันธะ

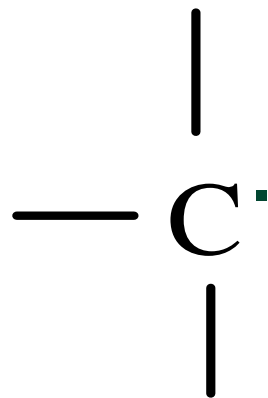


2. **Carbanion** คือ อะตอมคาร์บอนที่มีประจุลบ มี 3 พันธะ และคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ร่วม



ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

- ❖ 3. **Free radical** คือ ส่วนที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่อย่าง
น้อย 1 อิเล็กตรอน



- ❖ 4. **Carbene** คือ อะตอมคาร์บอนที่เป็นกลาง มี 2 พันธะ
และ 2 อิเล็กตรอน



ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

ชนิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

1. **ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution)** เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมในโมเลกุลถูกแทนที่ด้วยอะตอมอื่น
2. **ปฏิกิริยาการเติม (Addition)** เป็นปฏิกิริยาที่ 2 โมเลกุลมารวมกันแล้วได้ 1 โมเลกุล มักเกิดที่พันธะคู่หรือพันธะสาม
3. **ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination)** เกิดตรงข้ามกับปฏิกิริยาการเติม มีการสูญเสียอะตอมหรือหมู่อะตอม 2 หมู่จากโมเลกุล ผลผลิตอาจได้ทั้งโมเลกุลที่เป็นพหุพันธะ เป็นวง หรือเป็นพวกคาร์บอน

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

ชนิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

4. **ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrangement)** เป็นปฏิกิริยาที่พันธะในโมเลกุลมีการเคลื่อนย้าย เปลี่ยนจากไอโซเมอร์หนึ่งไปเป็นอีกไอโซเมอร์
5. **ปฏิกิริยารีดอกซ์** หรือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน

- ❖ ตำแหน่งของโมเลกุลที่มีความว่องไวมี 2 ประเภทคือ
- **นิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic)** คือ พวกที่โมเลกุลมีตำแหน่งที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง เนื่องจาก
1. มีคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ร่วม
 2. พันธะที่มีขั้วแบบ δ^-
 3. มี π อิเล็กตรอนของ $C=C$
- เรียกตัวเข้าทำปฏิกิริยานี้ว่า นิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) หรือ ตัวให้อิเล็กตรอน (electron-donors)

- **อิเล็กโทรฟิลิก (electrophilic)** คือ พวกที่โมเลกุลมี

ตำแหน่งขาดอิเล็กตรอน

1. มีตำแหน่งที่รับอิเล็กตรอนได้มากขึ้น

2. พันธะที่มีขั้วแบบ δ^+

เรียกตัวเข้าทำปฏิกิริยานี้ว่า อิเล็กโทรไฟล์
(electrophiles) หรือ ตัวรับอิเล็กตรอน (electron-
acceptors)

แบ่งตามคาร์โบแคตไอออนได้หลายชนิดตามจำนวน
หมู่แอลคิลที่เข้าไปแทนที่คือ

1. **primary carbocation**, 1° สูตรทั่วไปคือ RC^+H_2
2. **secondary carbocation**, 2° สูตรทั่วไปคือ $\text{R}_2\text{C}^+\text{H}$
3. **tertiary carbocation**, 3° สูตรทั่วไปคือ R_3C^+

ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

- ❖ เกิดกับสารประกอบไม่อิ่มตัว เช่น ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว และสารประกอบคาร์บอนิล
- ❖ โดยโมเลกุลมีการรับเอาอะตอม หรือกลุ่มอะตอมเข้ารวมกับพันธะคู่

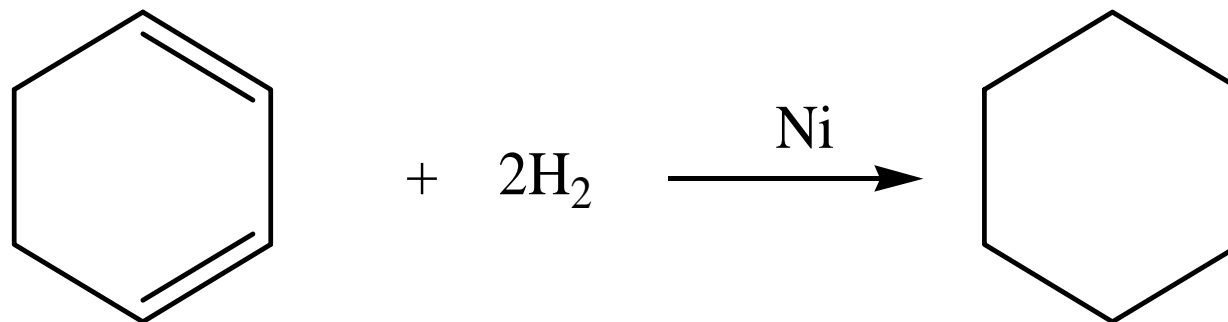
1. ปฏิกิริยาการเติมของอัลคีน

- **Hydrogenation** เติมไฮโดรเจน

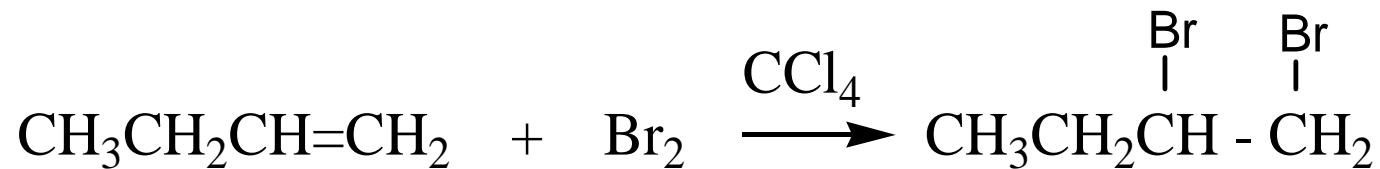
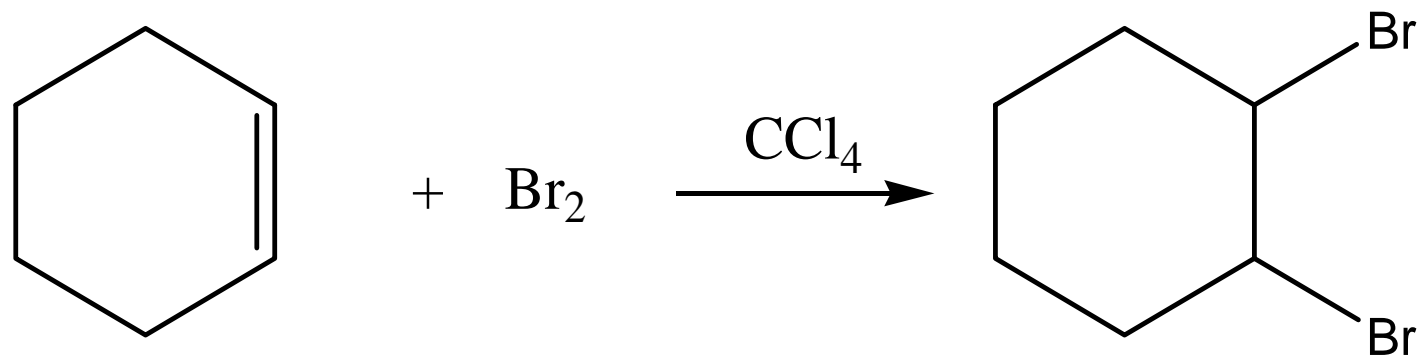


ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ Hydrogenation เติมไฮโดรเจน

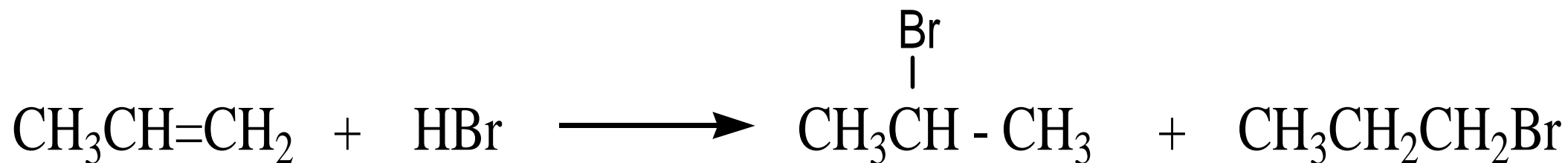


❖ Halogenation เติมฮาโลเจน



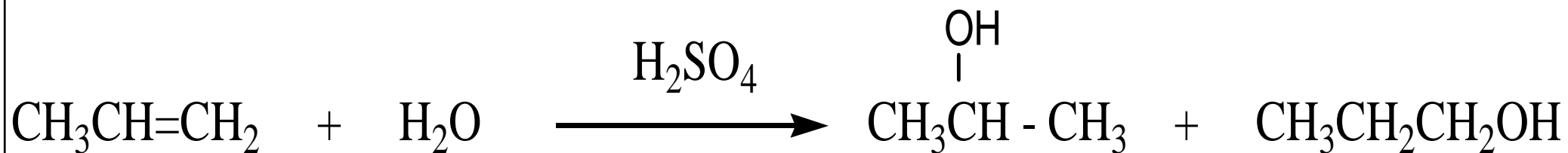
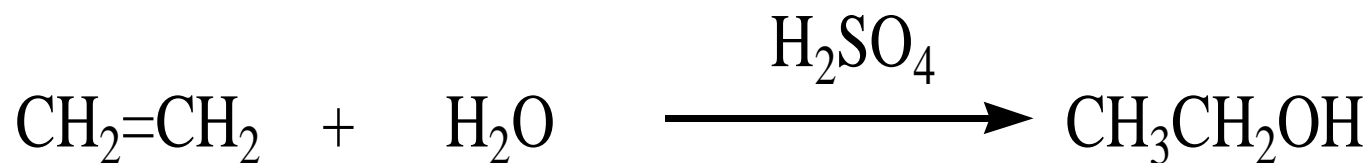
ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ **Hydrohalogenation** เติมพวกสารประกอบไฮโดรเจนเฮไลด์

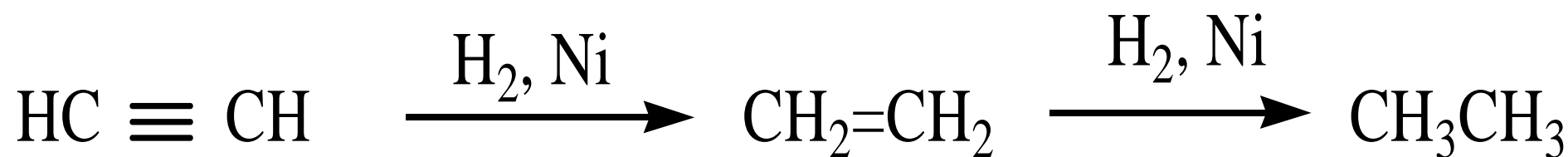


ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ ปฏิกิริยาการเติมน้ำ เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งให้
แอลกอฮอล์



❖ 2. ปฏิกิริยาการเติมของแอลไคน์

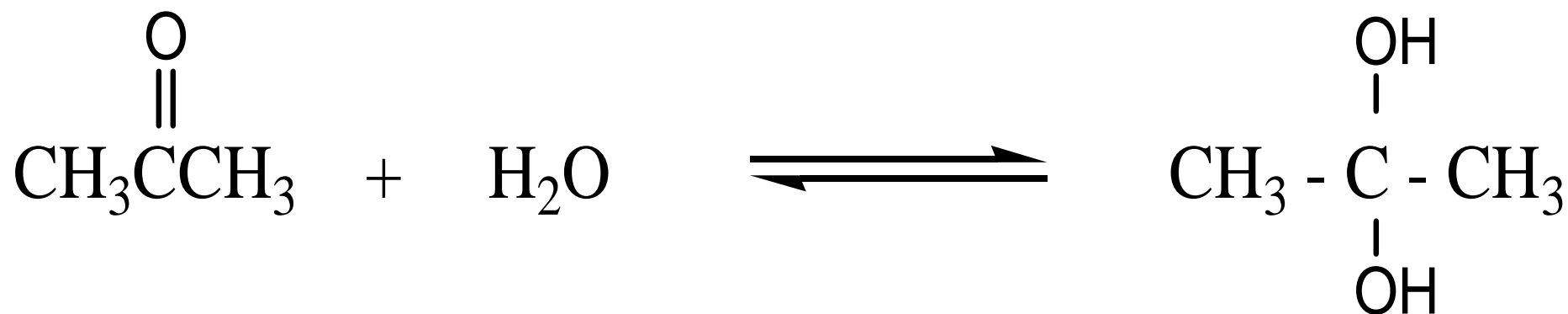
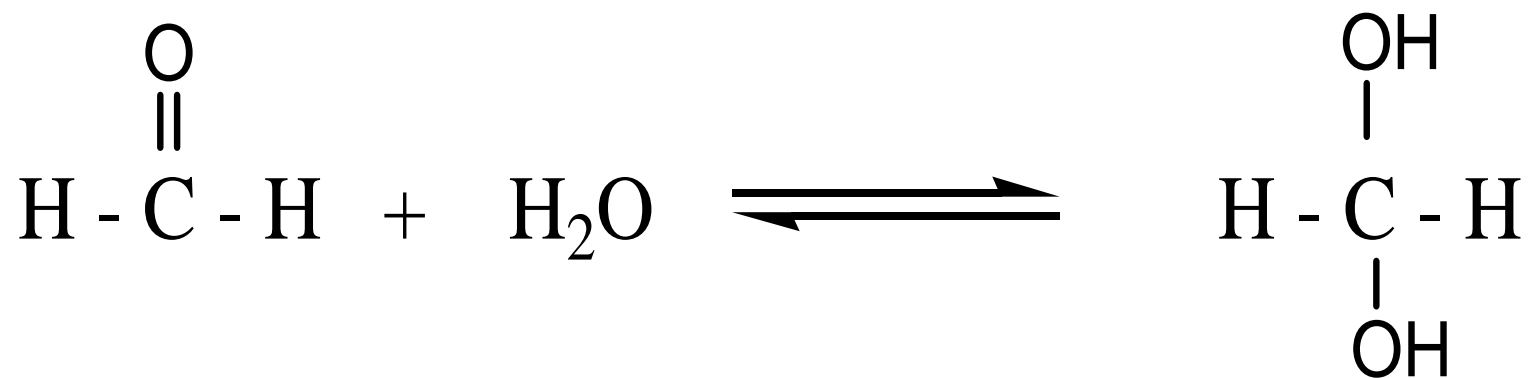


❖ 3. ปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบคาร์บอนิล

พันธะ $\text{C}=\text{O}$ ในสารประกอบคาร์บอนิลเป็นพันธะมีขั้ว โดย C มีสภาพขั้วบวก และ O มีสภาพขั้วลบ หมู่คาร์บอนิล จึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

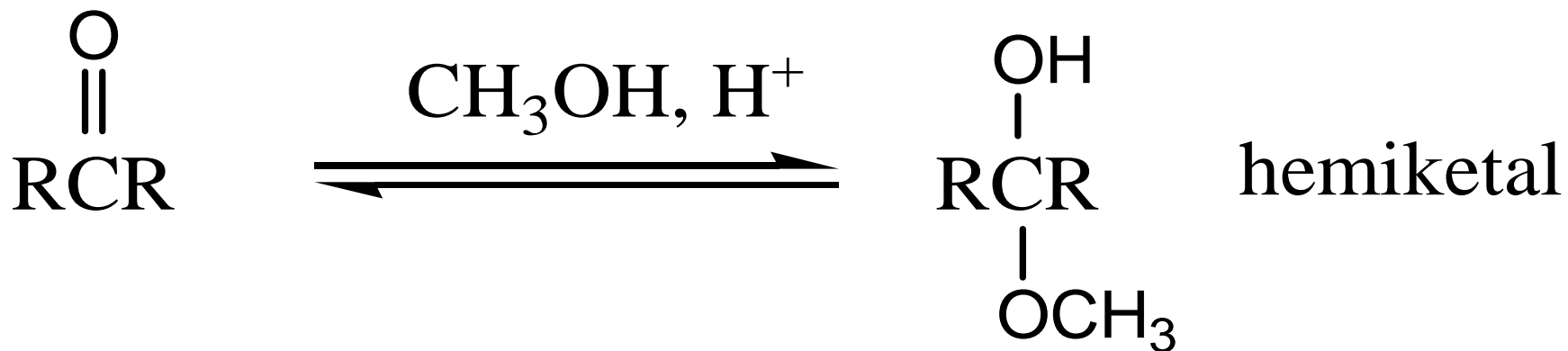
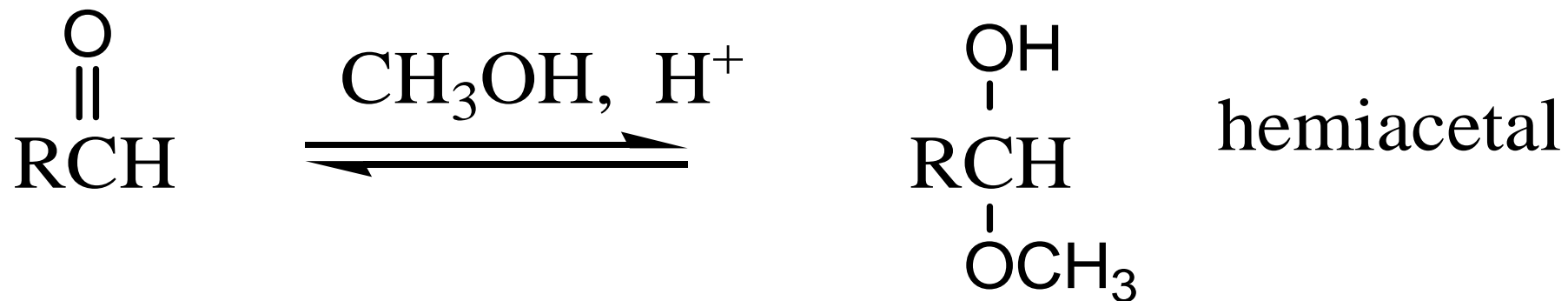
ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ - ปฏิกิริยาการเติมน้ำ ได้สารไฮเดรต



ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

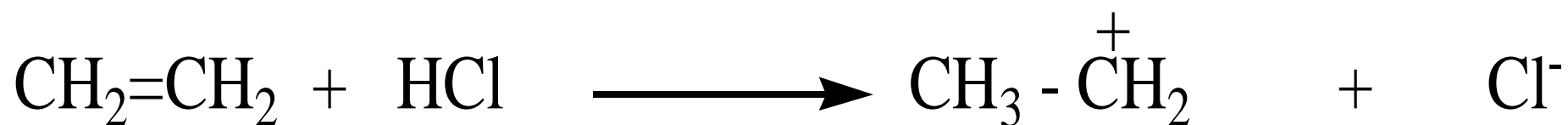
❖ - ปฏิกิริยาการเติมแอลกอฮอล์



ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

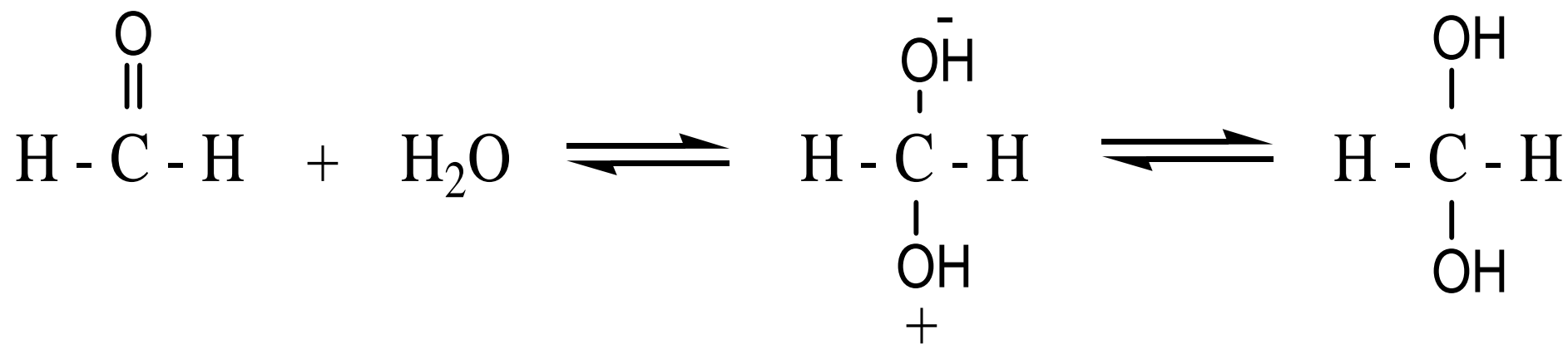
❖ กลไกปฏิกิริยาการเติมมี 2 แบบ

1. ปฏิกิริยาการเติมแบบอิเล็กโทรฟิลิก โดยเกิดผ่านคาร์โบแคทไออน



2. ปฏิกิริยาการเติมแบบนิวคลีโอไฟล์ิก

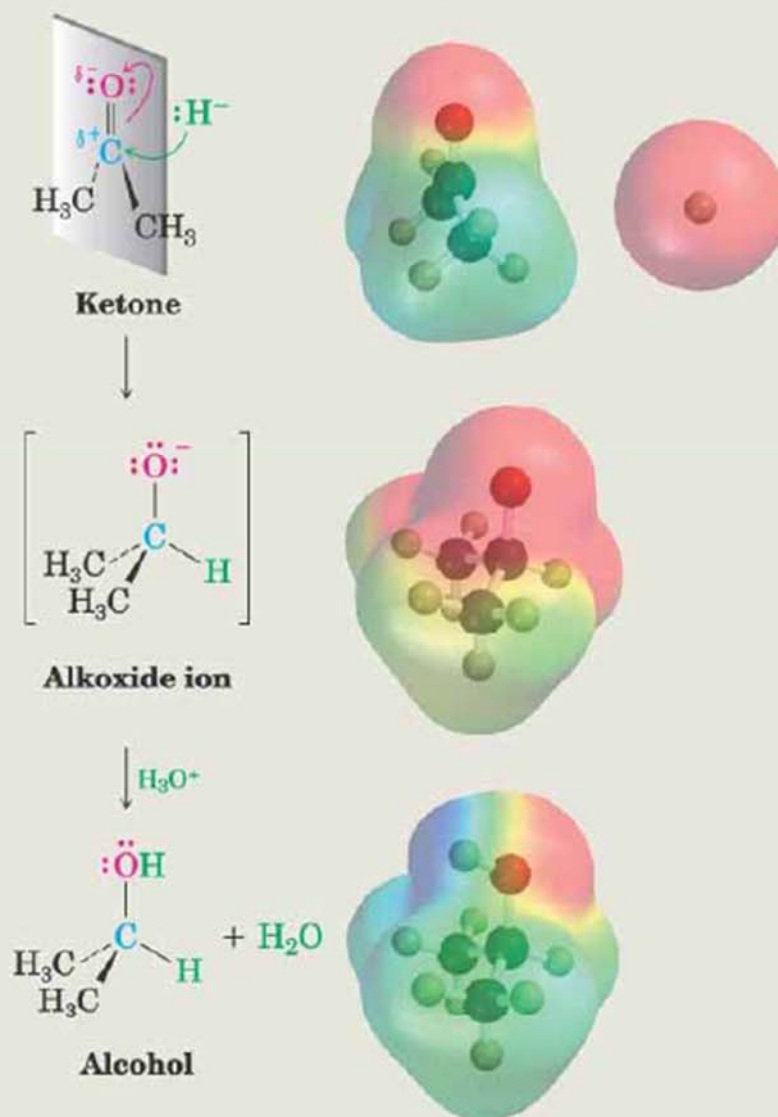
นิวคลีโอไฟล์ใช้อิเล็กตรอนคู่อิสระสร้างพันธะกับ C เกิดการเปลี่ยนแปลงจนได้ผลิตภัณฑ์ เช่น การเติมน้ำในแอลดีไฮด์ และคีโตน



Nucleophilic Addition

An electron pair from the nucleophile attacks the electrophilic carbon of the carbonyl group, pushing an electron pair from the C=O bond onto oxygen and giving an alkoxide anion. The carbonyl carbon rehybridizes from sp^2 to sp^3 .

Protonation of the alkoxide anion resulting from nucleophilic addition yields the neutral alcohol addition product.



Some negatively charged nucleophiles

- $\text{H}\ddot{\text{O}}:\ominus$ (hydroxide ion)
- $\text{H}:\ominus$ (hydride ion)
- $\text{R}_3\text{C}:\ominus$ (a carbanion)
- $\text{R}\ddot{\text{O}}:\ominus$ (an alkoxide ion)
- $\text{N}\equiv\text{C}:\ominus$ (cyanide ion)

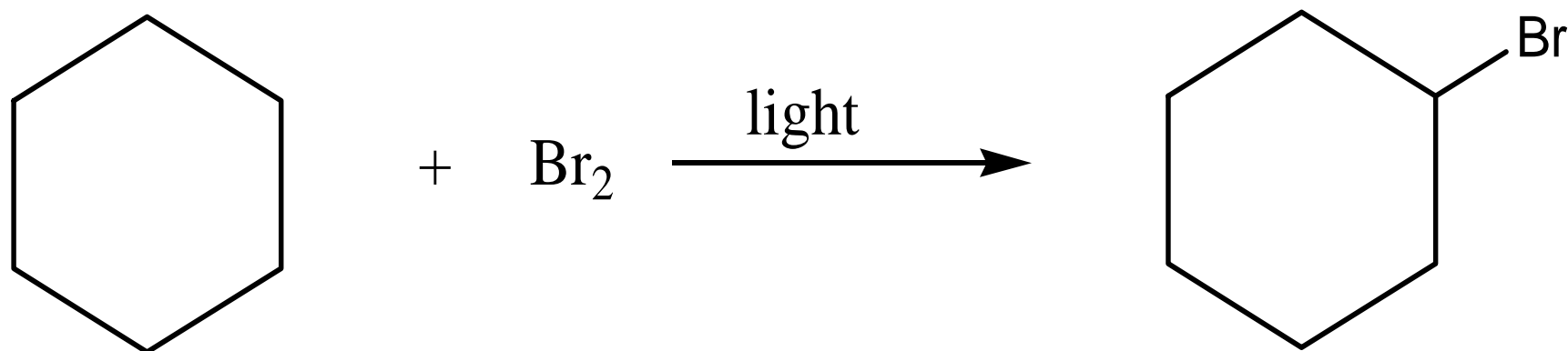
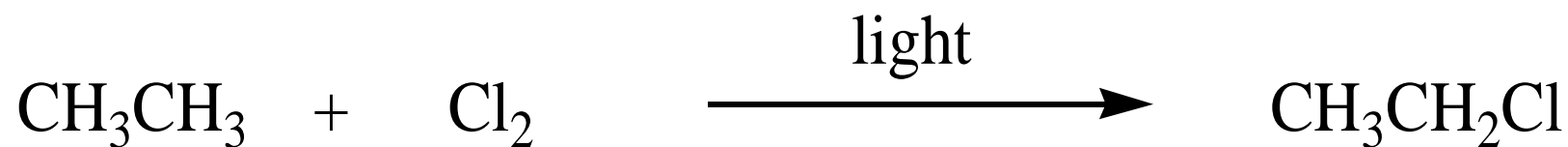
Some neutral nucleophiles

- $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ (water)
- $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$ (an alcohol)
- $\text{H}_3\text{N}:$ (ammonia)
- $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ (an amine)

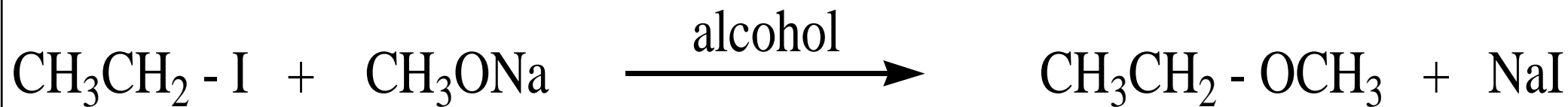
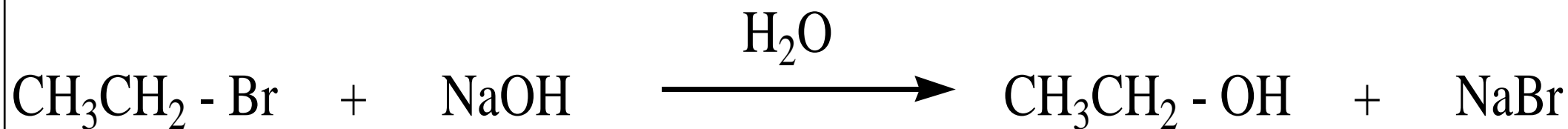
ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

❖ ปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมในโมเลกุลหรือไอออน ถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมใหม่

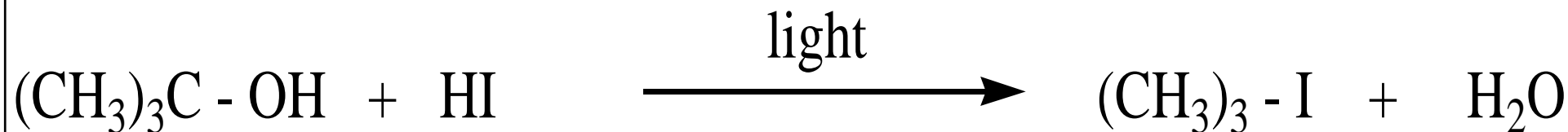
1. Halogenation แทนที่ด้วยฮาโลเจน



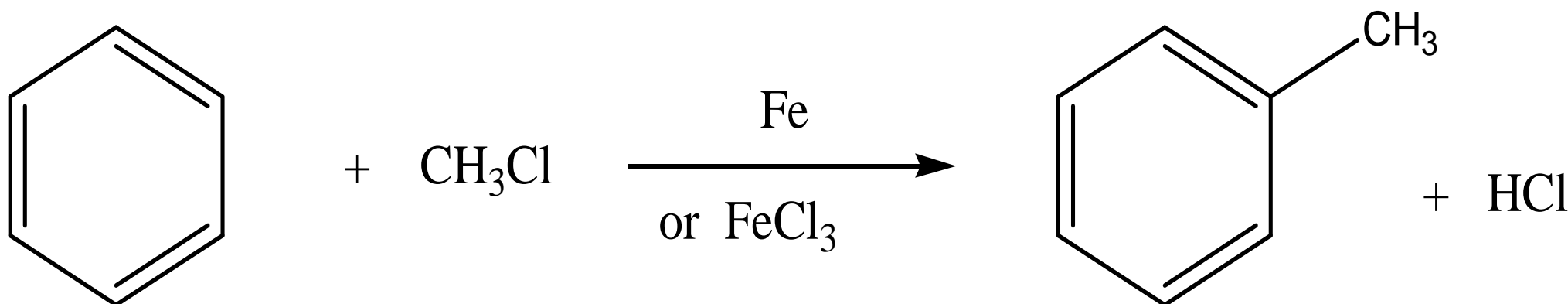
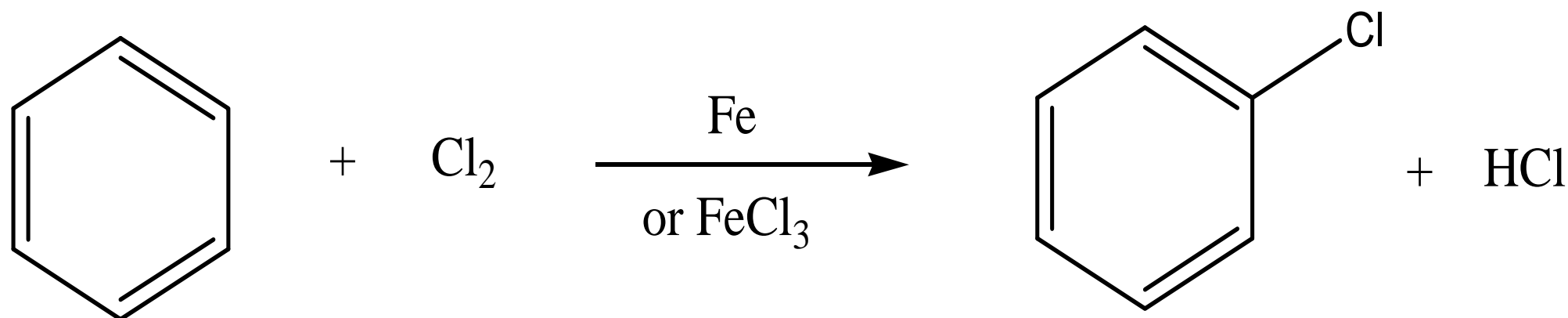
2. แทนที่ในอัลคิลเฮไลด์ ผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดนิวคลีโอไฟล์ที่เข้าแทน



3. ปฏิกิริยาการแทนที่ในแอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเฮไลด์



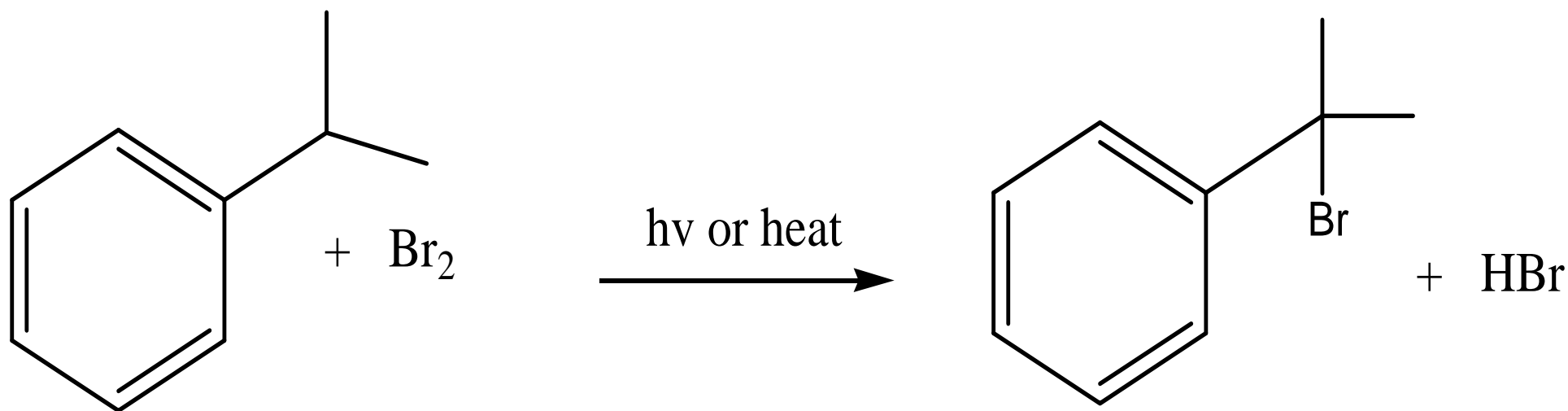
4. ปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนเบนซีน



ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

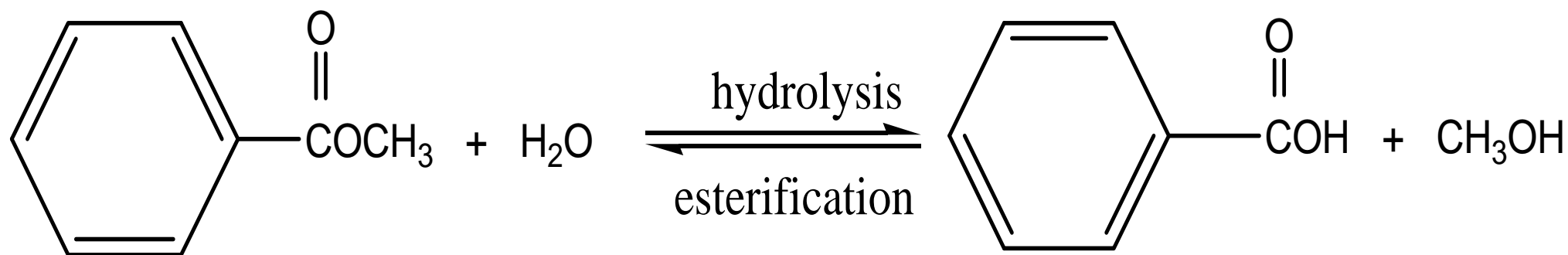
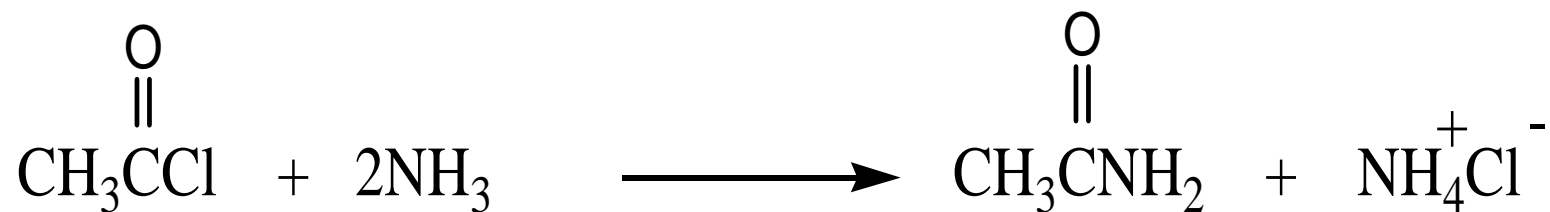
5. ปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนเบนซีนด้วยฮาโลเจน

กรณีมีหมู่แอลคิลเกาะที่วงเบนซีน ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดที่เบนซิลิกคาร์บอน โดยฮาโลเจนจะเข้าไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนที่เกาะกับคาร์บอนนี้



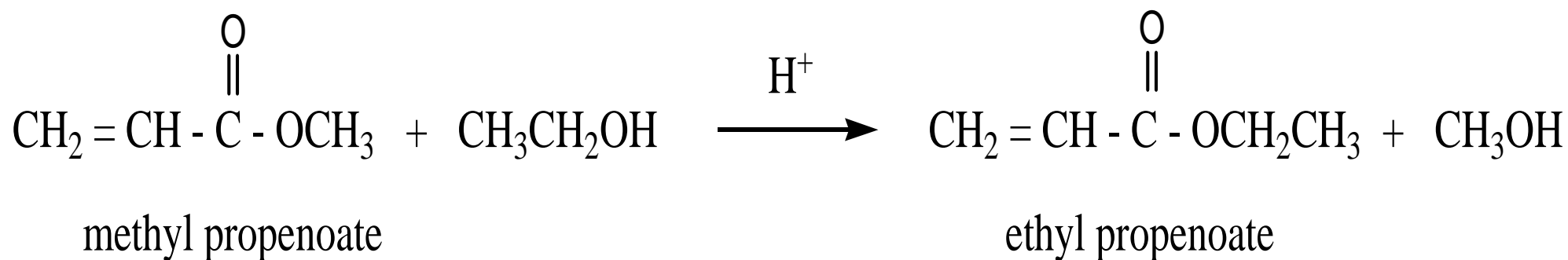
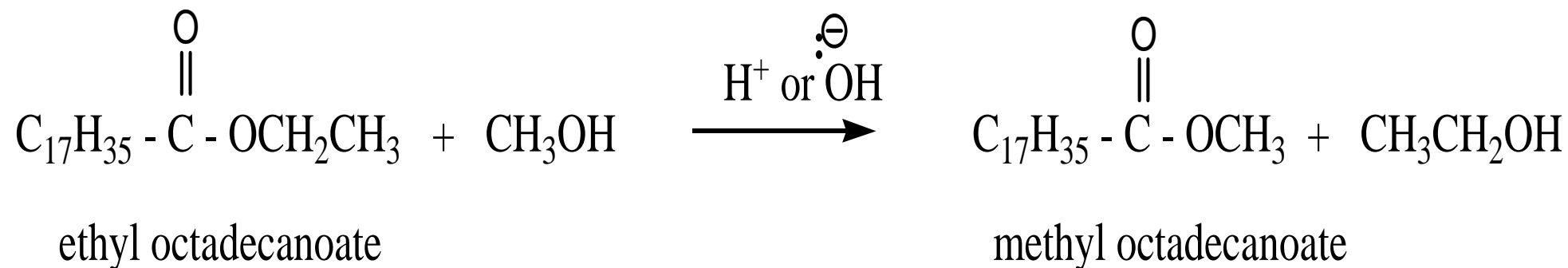
ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

6. ปฏิกิริยาการแยกสลายของสารอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก



7. ปฏิกิริยาการแยกสลายของสารอนุพันธ์ของกรดคาร์

บอกชนิด

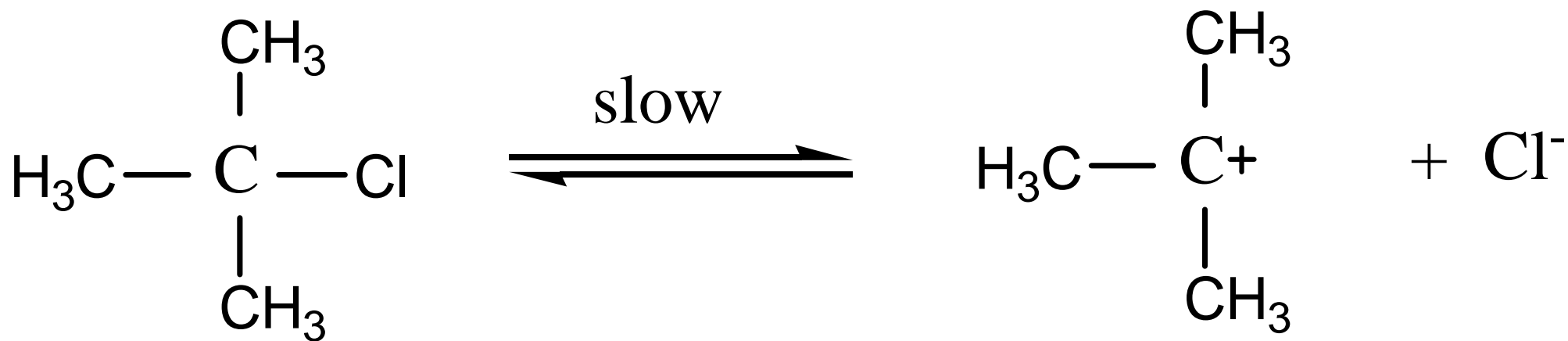


กลไกปฏิกิริยาการแทนที่

1. ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ เกิดผ่านอนุมูลอิสระ
2. ปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอฟิลิก จะมีนิวคลีโอไฟล์มาเกี่ยวข้อง แบ่งได้ 2 แบบ
 - **แบบ S_N1** กลไกจะเกิด 2 ขั้นตอน คือ พันธะเก่าแตกออกก่อน ผ่านคาร์โบแคทไอออน แล้วจึงสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์
 - **แบบ S_N2** เกิดผ่านขั้นตอนเดียว คือ การสลายพันธะเก่าพร้อมกับสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

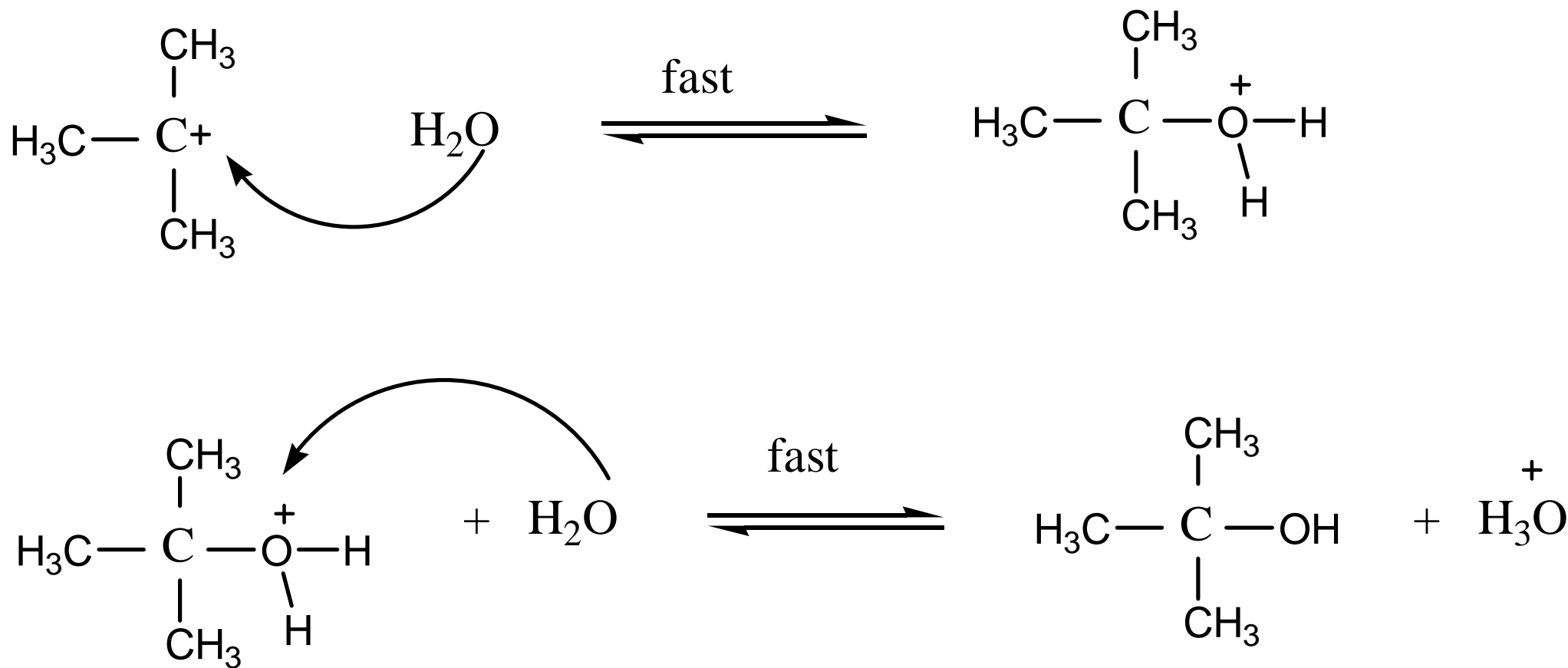
- ❖ **ขั้นที่ 1** leaving group Cl⁻ หลุดออก เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียต แคทไอออนคาร์บอน



- ❖ **ขั้นที่ 2** นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยา

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

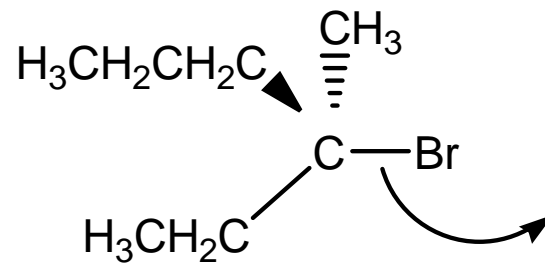
❖ ขั้นที่ 2 นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยา



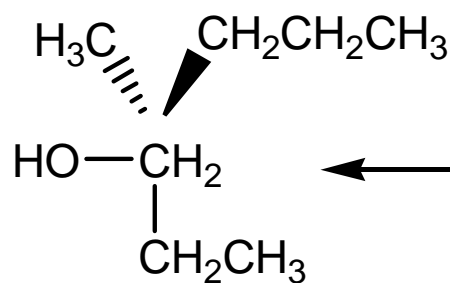
กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

- ❖ กรณีสารตั้งต้นแอลคิลเฮไลด์มีสเตอริโอเคมีที่คาร์บอนที่เกิดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมราซีเมต เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของ (S)-3-bromo-3-methylhexane ได้ของผสม (R) และ (S)-3-methyl-3-hexanol

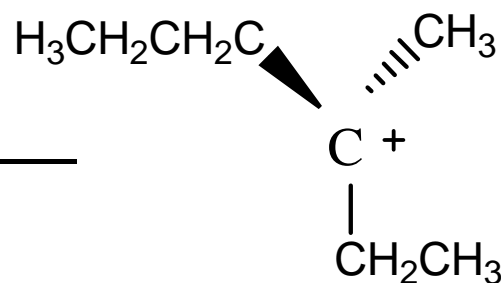
กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1



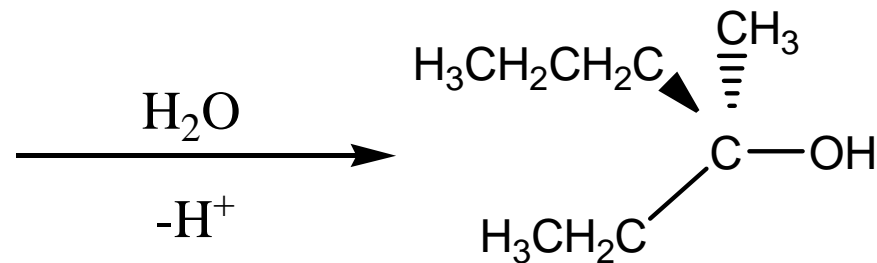
(S)-3-bromo-3-methylhexane



(R)-3-methyl-3-hexanol

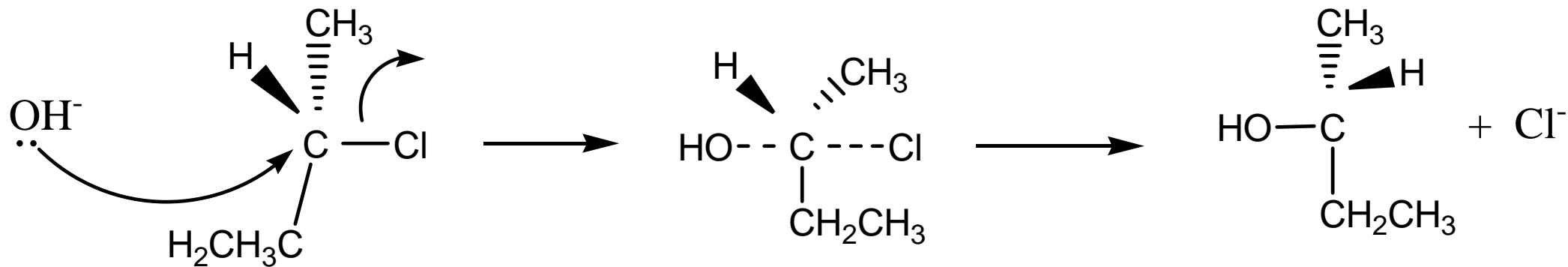


carbocation



(S)-3-methyl-3-hexanol

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2



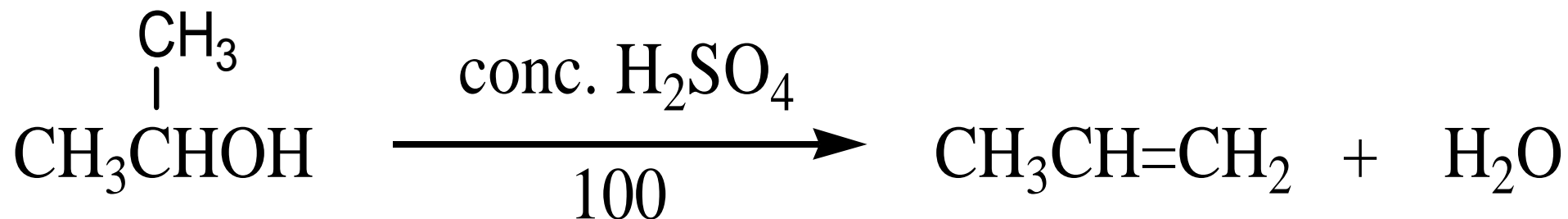
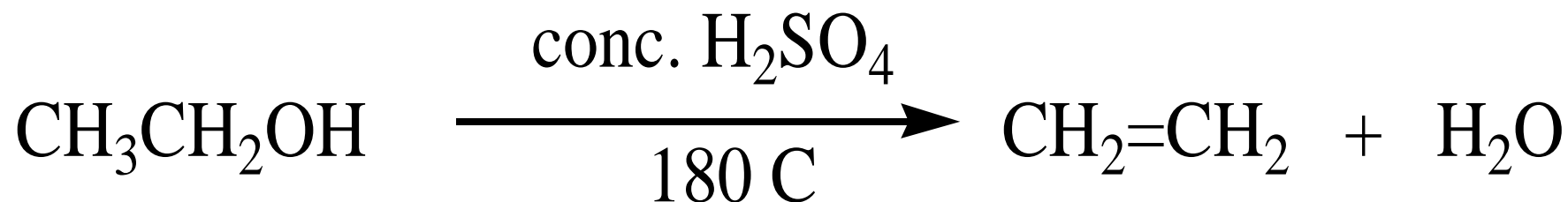
(S)-2-chlorobutane

transition state

(R)-2-butanol

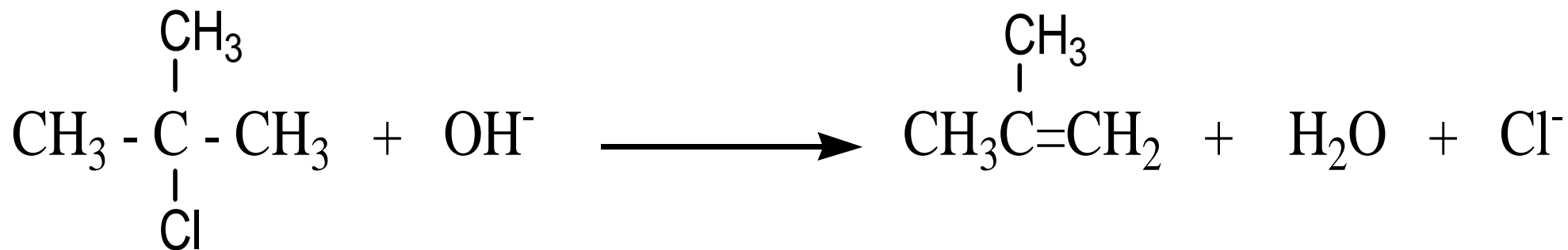
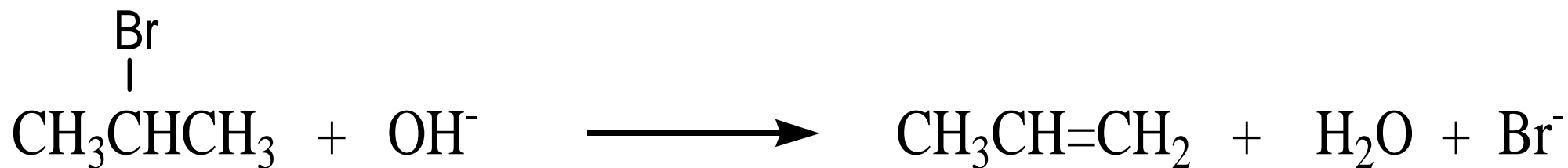
❖ เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่อะตอมในโมเลกุลหลุดออกแล้วเกิดเป็นพันธะคู่ พันธะสาม หรือวงแหวน

1. Dehydration ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ



ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination reaction)

2. Dehydrohalogenation ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจน
เฮไลด์ โดยสารประกอบอัลคิลเฮไลด์จะสูญเสีย H และ
ฮาโลเจน เมื่อต้มกับเบส ให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน



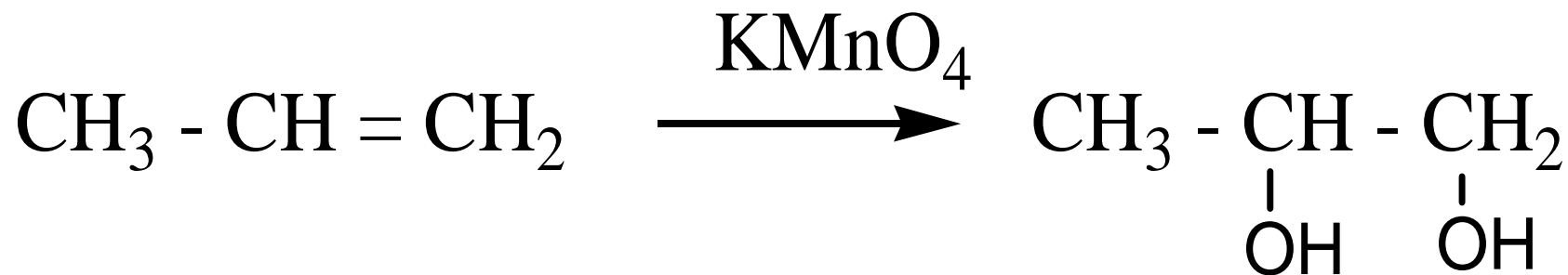
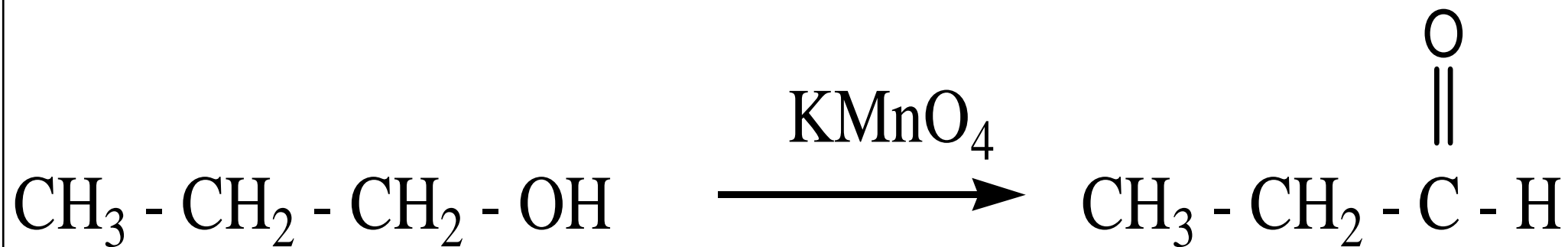
กลไกปฏิริยาการกำจัด

1. **ปฏิริยาการกำจัดแบบ E_1** เกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน เช่น การกำจัดน้ำในแอลกอฮอล์ได้อัลคีนโดยมีกรดเป็นตัวเร่ง
2. **ปฏิริยาการกำจัดแบบ E_2** เกิดการสลายพันธะเดิมพร้อมสร้างพันธะไพใหม่ขึ้น เช่น การกำจัดเฮไลด์และสร้างอัลคีนในสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ โดยมีเบสเร่งปฏิริยา

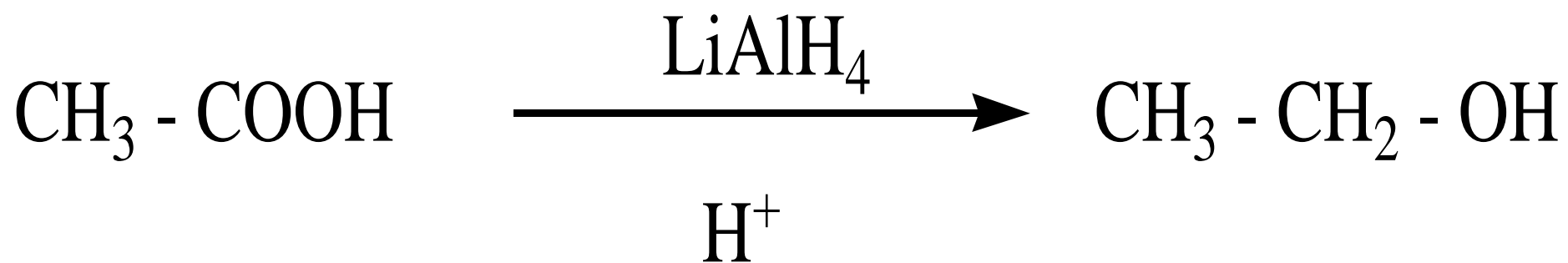
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน

- ❖ เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน และมักเกิดคู่กับปฏิกิริยาอื่น ๆ เช่น การเติม หรือ การแทนที่
- 1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เลขออกซิเดชัน จะเพิ่มขึ้น
- 2. ปฏิกิริยารีดักชัน เลขออกซิเดชัน จะลดลง

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

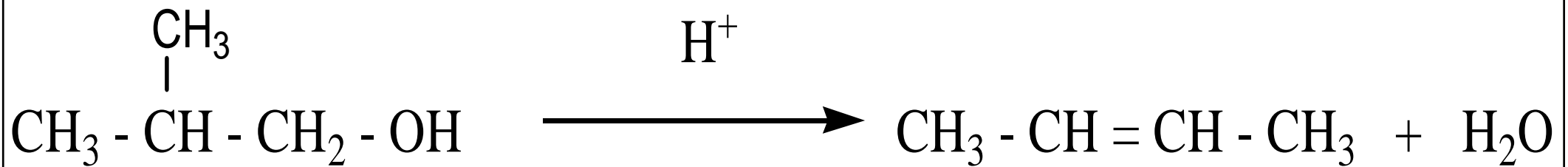
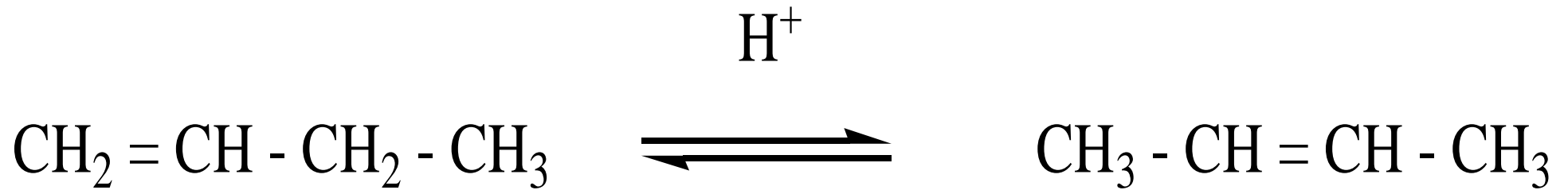


ปฏิกิริยารีดักชัน



ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่

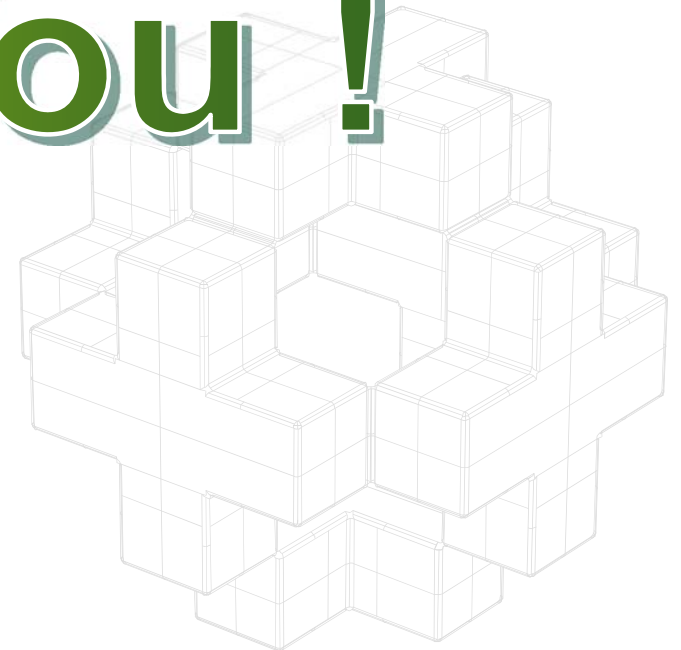
- ❖ เป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนตำแหน่งของพันธะไพได้
ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอโซเมอร์กับสารตั้งต้น บางกรณีอาจเกิด
การเปลี่ยนตำแหน่งคาร์บอนของสารตั้งต้นก็ได้





LOGO

Thank You!



Addition of Grignard Reagents

Grignard additions are irreversible because a carbanion is not a leaving group

The Lewis acid Mg^{2+} first forms an acid–base complex with the basic oxygen atom of the aldehyde or ketone, thereby making the carbonyl group a better acceptor.

Nucleophilic addition of an alkyl group :R^- to the aldehyde or ketone produces a tetrahedral magnesium alkoxide intermediate . . .

. . . which undergoes hydrolysis when water is added in a separate step. The final product is a neutral alcohol.

