

เคมีอินทรีย์

LOGO

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

Thitiphan Chimsook

Department of Chemistry, Faculty of
Science, Maejo University

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

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

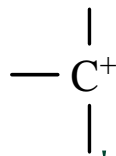


สารที่ได้จากขั้นแรก คือ I เรียกสารนี้ว่า สารมัธยันต์ (intermediate) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาในขั้นต่อไปได้

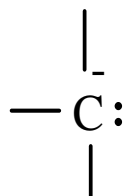
2

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

- ❖ สารมัธยันต์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมีหลายแบบ เช่น
1. **Carbocation** คือ อะตอมคาร์บอนที่มีประจุบวก มี 6 electron และ 3 พันธะ



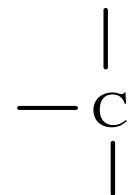
2. **Carbanion** คือ อะตอมคาร์บอนที่มีประจุลบ มี 3 พันธะ และคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ร่วม



3

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

- ❖ 3. **Free radical** คือ ส่วนที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่อย่างน้อย 1 อิเล็กตรอน



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



4

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

5

ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

ชนิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์

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

6

ริเอเจนต์ในการทำปฏิกิริยาเคมี

- ❖ 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)

7

ริเอเจนต์ในการทำปฏิกิริยาเคมี

- **อิเล็กโทรฟิลิก (electrophilic)** คือ พวกที่โมเลกุลมีตำแหน่งขาดอิเล็กตรอน
 1. มีตำแหน่งที่รับอิเล็กตรอนได้มากขึ้น
 2. พันธะที่มีขั้วแบบ δ^+เรียกตัวเข้าทำปฏิกิริยานี้ว่า อิเล็กโทรไฟล์ (electrophiles) หรือ ตัวรับอิเล็กตรอน (electron-acceptors)

8

ชนิดของคาร์โบแคตไอออน (carbocation)

แบ่งตามคาร์โบแคตไอออนได้หลายชนิดตามจำนวนหมู่แอลคิลที่เข้าไปแทนที่คือ

1. **primary carbocation**, 1° สูตรทั่วไปคือ RC^+H_2
2. **secondary carbocation**, 2° สูตรทั่วไปคือ R_2C^+H
3. **tertiary carbocation**, 3° สูตรทั่วไปคือ R_3C^+

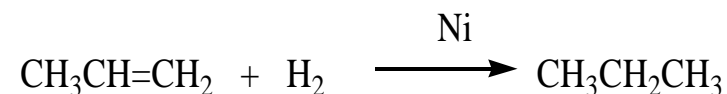
9

ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

- ❖ เกิดกับสารประกอบไม่อิ่มตัว เช่น ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว และสารประกอบคาร์บอนิล
- ❖ โดยโมเลกุลมีการรับเอาอะตอม หรือกลุ่มอะตอมเข้ารวมกับพันธะไพ

1. ปฏิกิริยาการเติมของอัลคีน

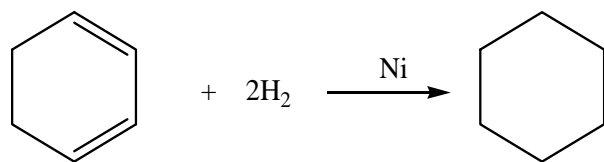
- **Hydrogenation** เติมไฮโดรเจน



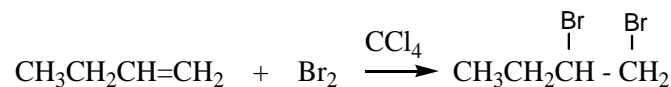
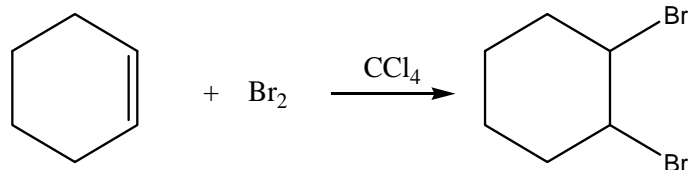
10

ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ **Hydrogenation** เติมไฮโดรเจน



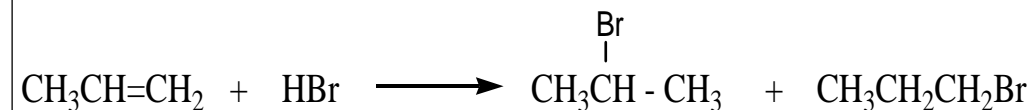
❖ **Halogenation** เติมฮาโลเจน



11

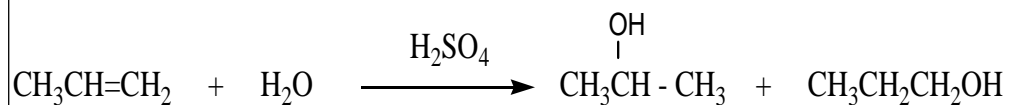
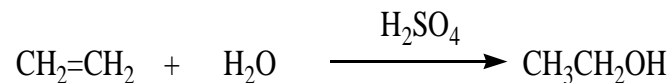
ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ **Hydrohalogenation** เติมพวกสารประกอบไฮโดรเจนเฮไลด์

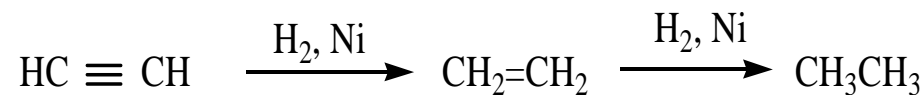


12

❖ ปฏิกิริยาการเติมน้ำ เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งให้แอลกอฮอล์



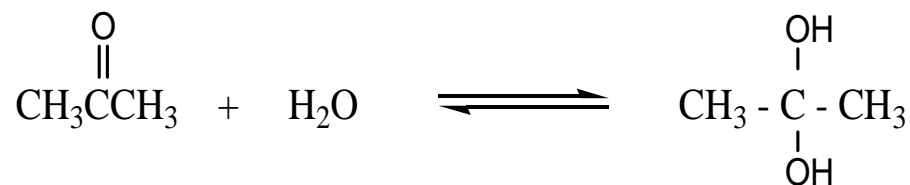
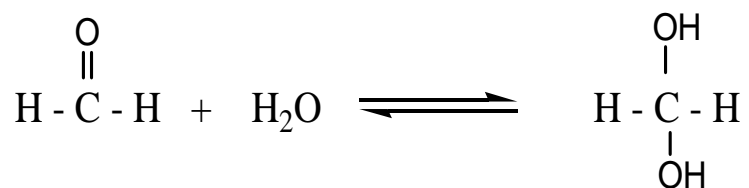
❖ 2. ปฏิกิริยาการเติมของแอลไคน์



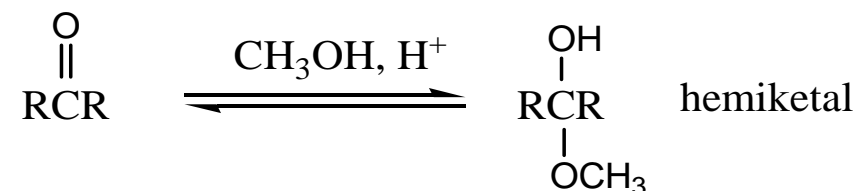
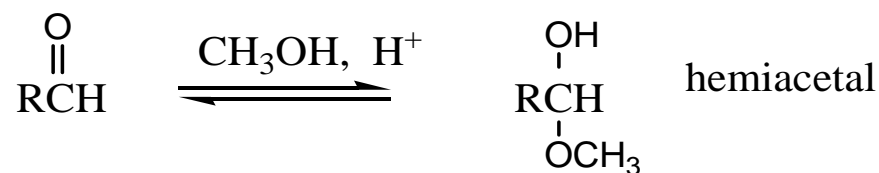
❖ 3. ปฏิกิริยาการเติมของสารประกอบคาร์บอนิล

พันธะ C=O ในสารประกอบคาร์บอนิลเป็นพันธะมีขั้ว โดย C มีสภาพขั้วบวก และ O มีสภาพขั้วลบ หมู่คาร์บอนิลจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

❖ - ปฏิกิริยาการเติมน้ำ ได้สารไฮเดรต



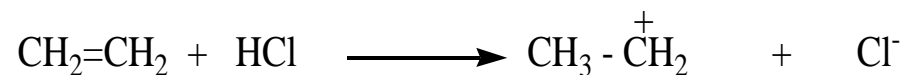
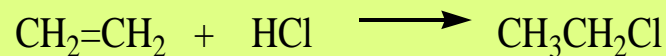
❖ - ปฏิกิริยาการเติมแอลกอฮอล์



ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

❖ กลไกปฏิกิริยาการเติมมี 2 แบบ

1. ปฏิกิริยาการเติมแบบอิเล็กโทรฟิลิก โดยเกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน

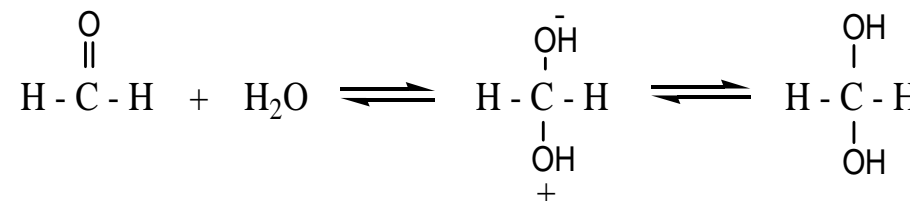


17

ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction)

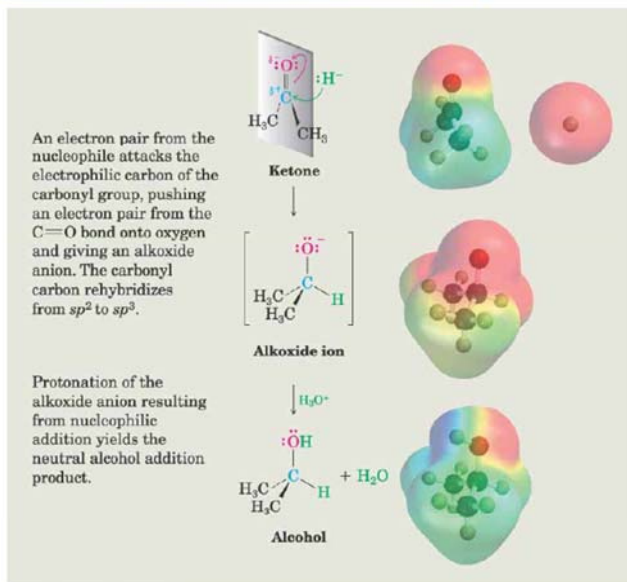
2. ปฏิกิริยาการเติมแบบนิวคลีโอฟิลิก

นิวคลีโอไฟล์ใช้อิเล็กตรอนคู่อิสระสร้างพันธะกับ C เกิดการเปลี่ยนแปลงจนได้ผลิตภัณฑ์ เช่น การเติมน้ำในแอลดีไฮด์ และคีโตน

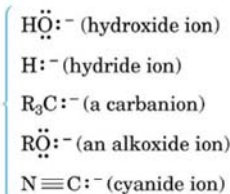


18

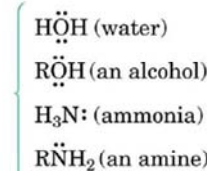
Nucleophilic Addition



Some negatively charged nucleophiles



Some neutral nucleophiles

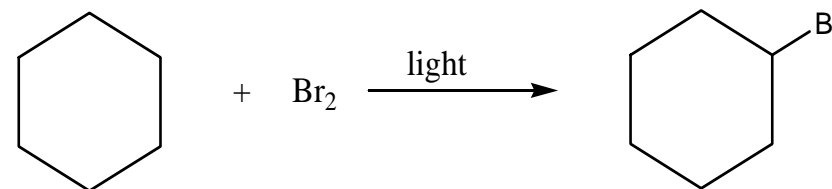


©2004 Thomson - Brooks/Cole

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

❖ ปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่ของอะตอมในโมเลกุลหรือไอออน ถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือหมู่อะตอมใหม่

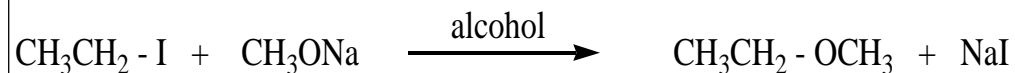
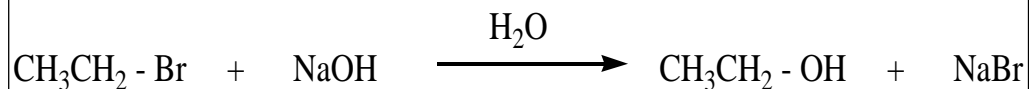
1. Halogenation แทนที่ด้วยฮาโลเจน



20

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

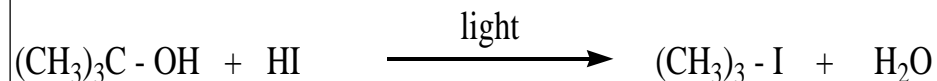
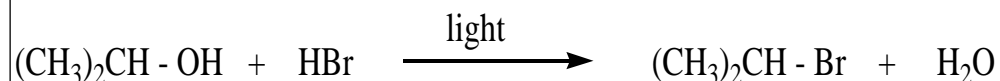
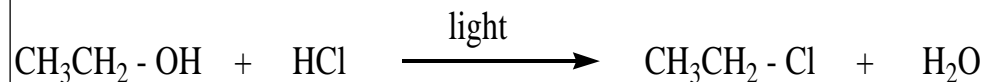
2. แทนที่ในอัลคิลเฮไลด์ ผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดนิวคลีโอไฟล์ที่เข้าแทน



21

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

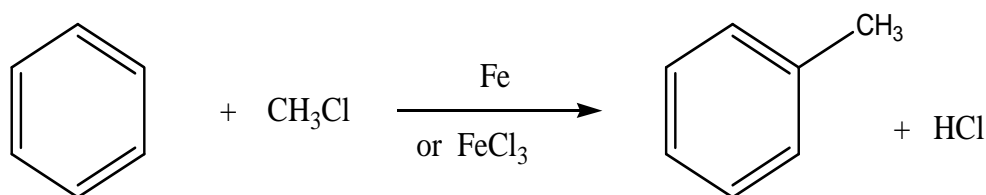
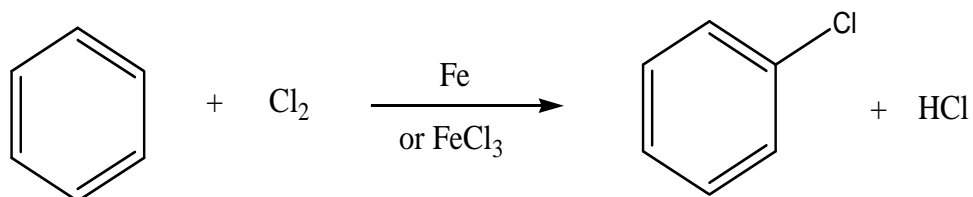
3. ปฏิกิริยาการแทนที่ในแอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเฮไลด์



22

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

4. ปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนเบนซีน

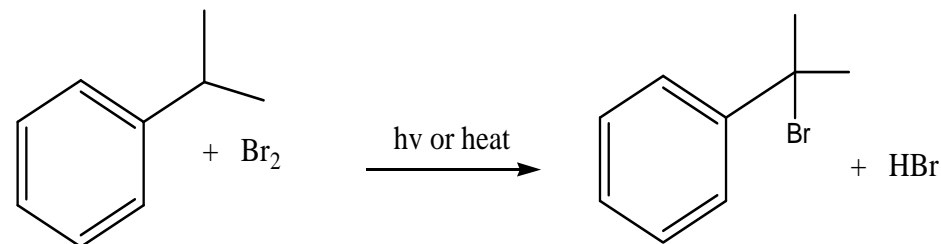


23

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

5. ปฏิกิริยาการแทนที่ในวงแหวนเบนซีนด้วยฮาโลเจน

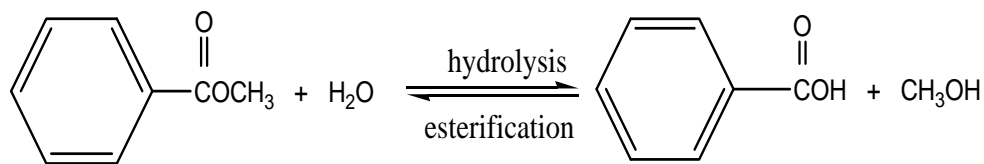
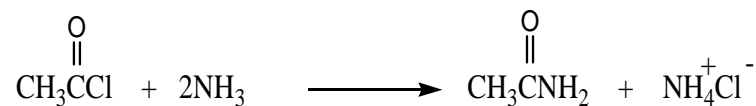
กรณีมีหมู่อัลคิลเกาะที่วงเบนซีน ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดขึ้นที่เบนซิลิกคาร์บอน โดยฮาโลเจนจะเข้าไปแทนที่อะตอมไฮโดรเจนที่เกาะกับคาร์บอนนี้



24

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

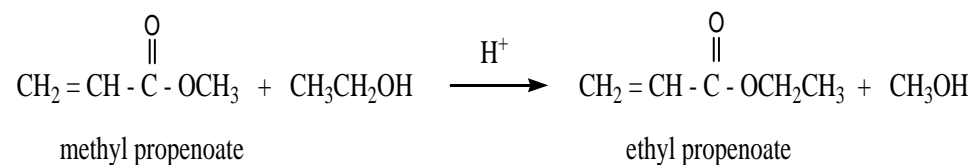
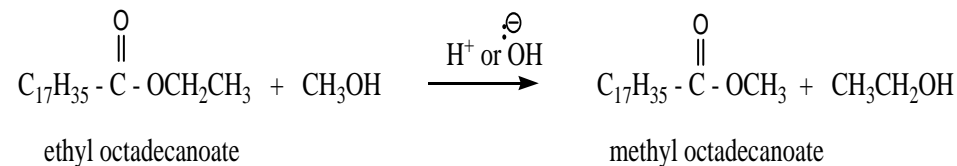
6. ปฏิกิริยาการแยกสลายของสารอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก



25

ปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction)

7. ปฏิกิริยาการแยกสลายของสารอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิก



26

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่

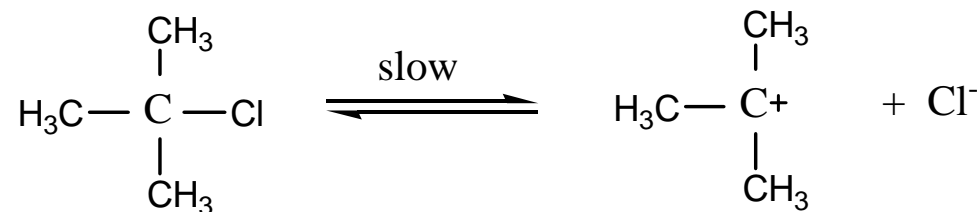
1. ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ เกิดผ่านอนุมูลอิสระ
2. ปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอฟิลิก จะมีนิวคลีโอไฟล์มาเกี่ยวข้อง แบ่งได้ 2 แบบ

- **แบบ S_N1** กลไกจะเกิด 2 ขั้นตอน คือ พันธะเก่าแตกออกก่อน ผ่านคาร์โบแคทไอออน แล้วจึงสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์
- **แบบ S_N2** เกิดผ่านขั้นตอนเดียว คือ การสลายพันธะเก่าพร้อมกับสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์

27

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

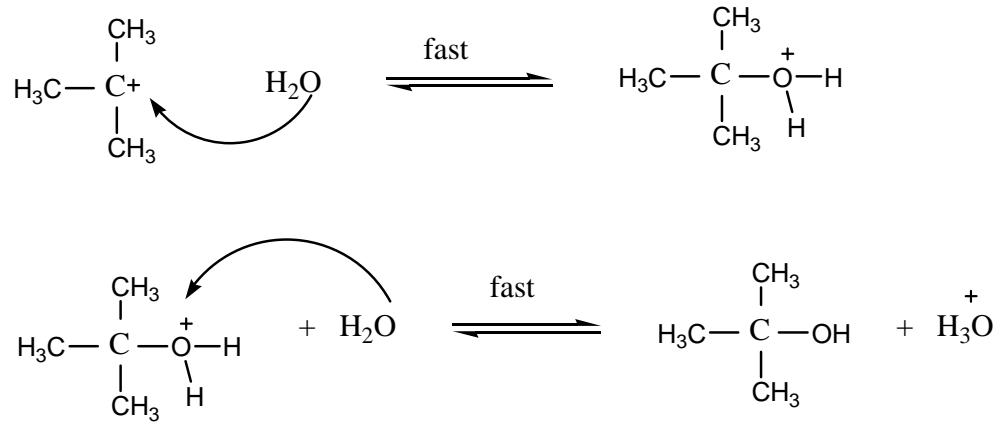
- ❖ **ขั้นที่ 1** leaving group Cl⁻ หลุดออก เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียตแคทไอออนคาร์บอน



- ❖ **ขั้นที่ 2** นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยา

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

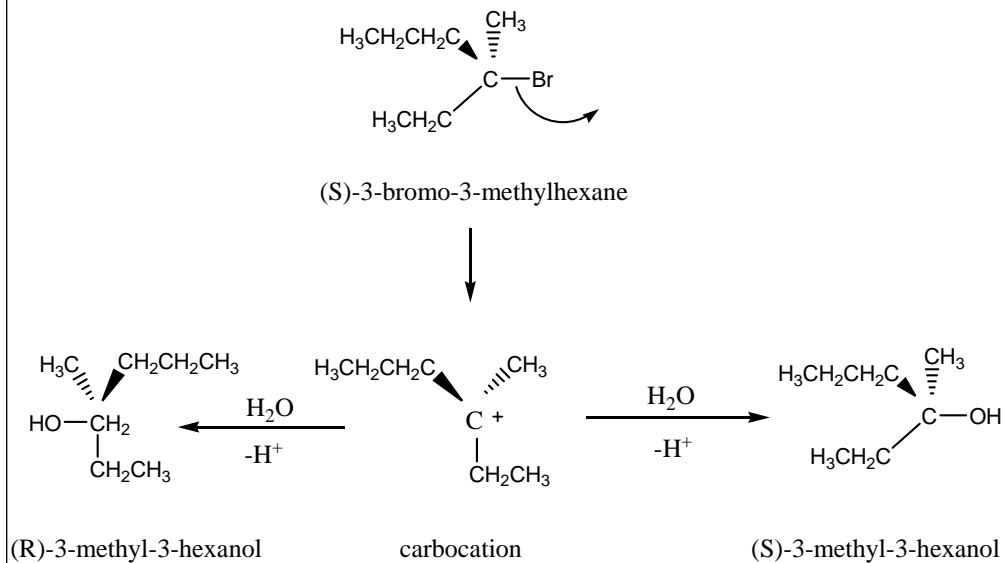
❖ ขั้นที่ 2 นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยา



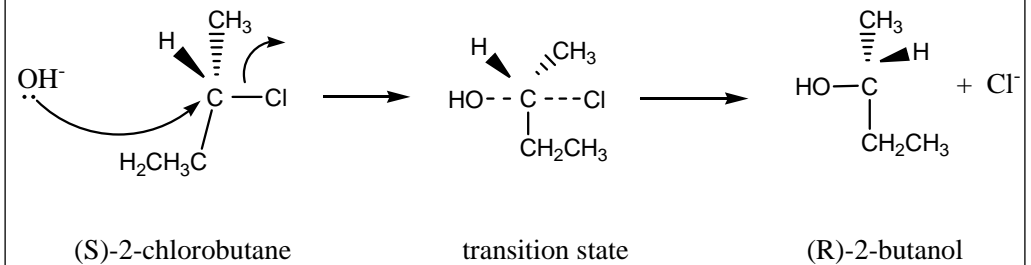
กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

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

กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N1

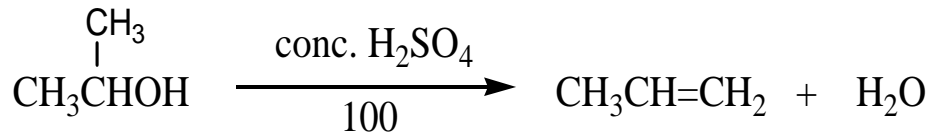
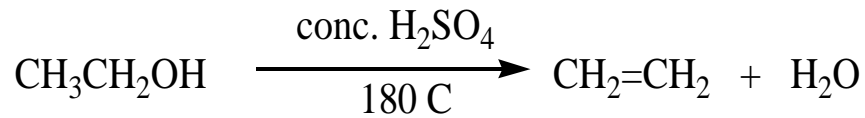


กลไกปฏิกิริยาการแทนที่แบบ S_N2

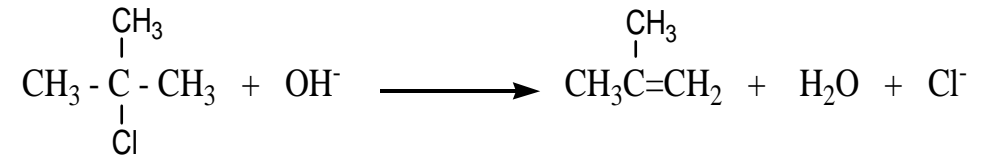
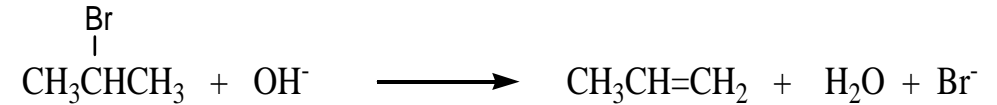


❖ เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมหรือหมู่อะตอมในโมเลกุลหลุดออกแล้วเกิดเป็นพันธะคู่ พันธะสาม หรือวงแหวน

1. Dehydration ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ



2. Dehydrohalogenation ปฏิกิริยาการกำจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ โดยสารประกอบอัลคิลเฮไลด์จะสูญเสีย H และฮาโลเจน เมื่อต้มกับเบส ให้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคีน



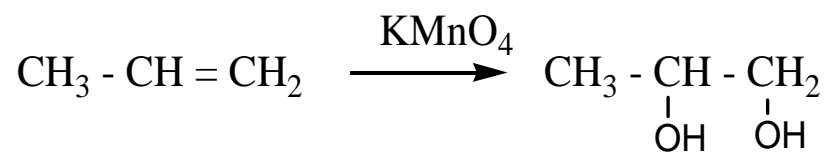
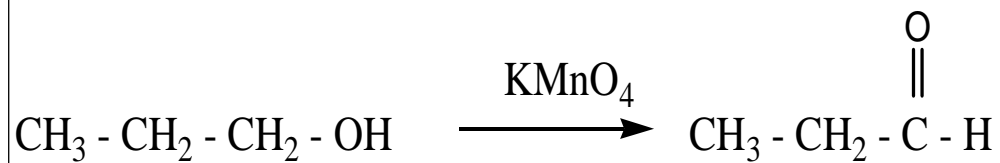
1. ปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E_1 เกิดผ่านคาร์โบแคทไอออน เช่น การกำจัดน้ำในแอลกอฮอล์ได้อัลคีนโดยมีกรดเป็นตัวเร่ง

2. ปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E_2 เกิดการสลายพันธะเดิมพร้อมสร้างพันธะไฟใหม่ขึ้น เช่น การกำจัดเฮไลด์และสร้างอัลคีนในสารประกอบอัลคิลเฮไลด์ โดยมีเบสเร่งปฏิกิริยา

❖ เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน และมักเกิดคู่กับปฏิกิริยาอื่น ๆ เช่น การเติม หรือ การแทนที่

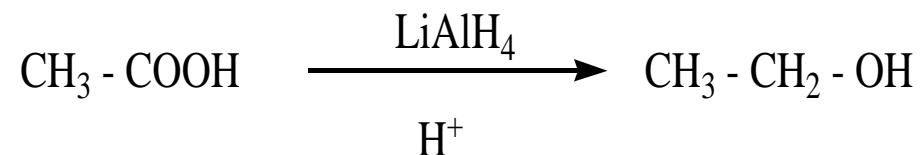
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เลขออกซิเดชัน จะเพิ่มขึ้น
2. ปฏิกิริยารีดักชัน เลขออกซิเดชัน จะลดลง

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



37

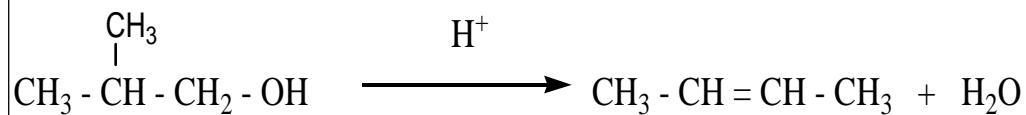
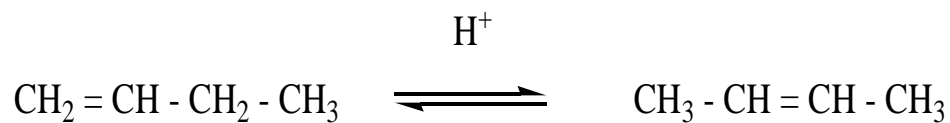
ปฏิกิริยารีดักชัน



38

ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่

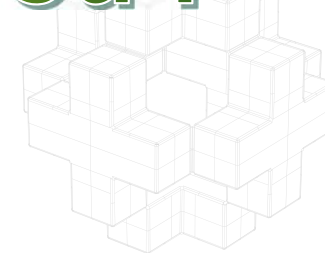
❖ เป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนตำแหน่งของพันธะไพอัลไคน์
ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไอโซเมอร์กับสารตั้งต้น บางกรณีอาจเกิด
การเปลี่ยนตำแหน่งคาร์บอนของสารตั้งต้นก็ได้



39



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.

