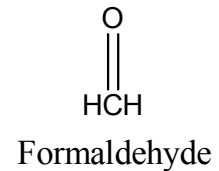
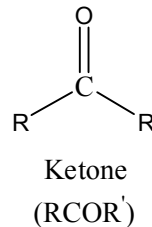
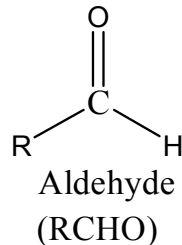


บทที่ 11

แอลดีไฮด์และคีโตน (Aldehyde and Ketone)

แอลดีไฮด์และคีโตน (Aldehyde and Ketone) เป็นผลผลิตขั้นแรกจากการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิ และเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group, $>C=O$) อยู่ในโมเลกุล เมื่อมีไฮโดรเจนต่ออยู่สองอะตอมหรืออะตอมหนึ่งเป็นแอลคิล อีกอะตอมหนึ่งเป็นไฮโดรเจนก็จะเป็นแอลดีไฮด์ แต่เมื่อมีหมู่แอลคิลสองหมู่ต่ออยู่ก็จะเป็นคีโตน มีสูตรทั่วไปดังนี้ (Carey, F.A., 2003: 703)



แอลดีไฮด์และคีโตนมีโครงสร้างและสมบัติส่วนใหญ่คล้ายคลึงกัน แต่ก็มีสมบัติบางประการที่แตกต่างกัน เช่น การเกิดปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์และนิวคลีโอไฟล์ เป็นต้น ซึ่งแอลดีไฮด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าคีโตน

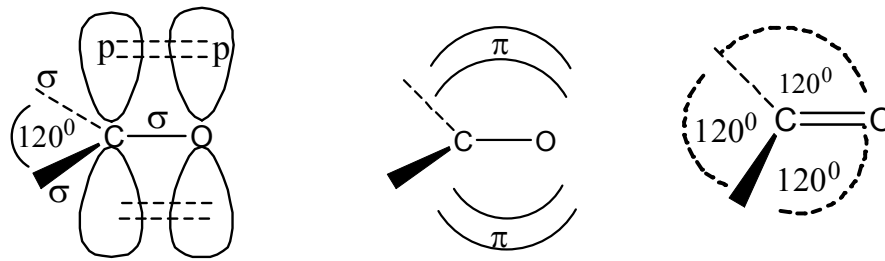
11.1 โครงสร้างของหมู่คาร์บอนิล (Structure of carbonyl group)

ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่ทำหน้าที่ โดยคาร์บอนิลคาร์บอนใช้ไฮบริดออร์บิทัลเป็น sp^2 ดังนั้นรอบอะตอมคาร์บอนจึงมี sp^2 3 ออร์บิทัล และอีก 1 p ออร์บิทัลที่ไม่ได้เกิดไฮบริด อะตอมคาร์บอนจึงใช้ sp^2 เกิดพันธะซิกมากับอะตอมข้างเคียง 3 พันธะ โดยสร้างพันธะกับไฮโดรเจน 1 อะตอม เหลืออีก 2 ออร์บิทัลจะนำไปสร้างพันธะกับอะตอมหรือกลุ่มอะตอมอื่น (R หรือ H) พันธะซิกมาทั้งสามพันธะจะอยู่ในระนาบเดียวกันและทำมุมต่อกัน 120° ส่วนออร์บิทัล p ที่ไม่ได้ใช้ในการเกิดไฮบริดซึ่งวางตัวในตำแหน่งที่ตั้งฉากกับพันธะทั้งสามนี้ จะใช้ด้านข้างซ้อนทับ (Overlap) กับออร์บิทัล p ของอะตอมออกซิเจนเกิดเป็นพันธะไพ พันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลคล้ายกับพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนในแอลคีน แต่ที่แตกต่างกันก็คือพันธะคู่ในหมู่คาร์บอนิลสั้นกว่า และแข็งแรงกว่าพันธะคู่ในแอลคีน ดังตารางที่ 11.1

ตารางที่ 11.1 เปรียบเทียบความยาวพันธะและพลังงานพันธะระหว่าง C=O และ C=C

พันธะ	ความยาวพันธะ	พลังงานพันธะ
C=O (ในหมู่คาร์บอนิล)	1.23 Å	174 kcal/mol (745 kJ/mol)
C=C (ในแอลคีน)	1.34 Å	146 kcal/mol (611 kJ/mol)

(ที่มา : ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 106)

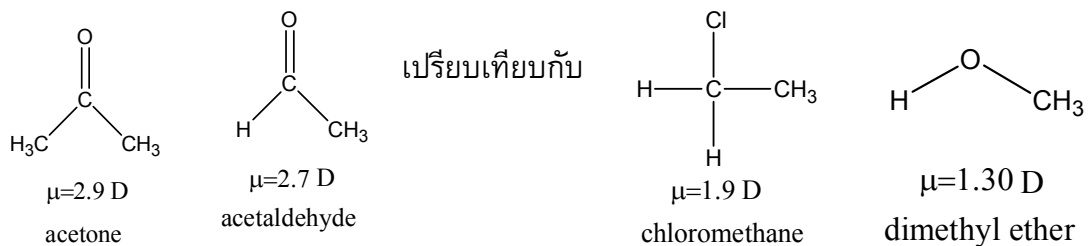


ภาพที่ 11.1 โครงสร้างของหมู่คาร์บอนิล



ภาพที่ 11.2 การเกิดโพลาริเซชันของหมอกออิเล็กตรอนในหมู่คาร์บอนิล

ข้อแตกต่างอีกประการหนึ่งระหว่างพันธะคู่ในหมู่คาร์บอนิลกับแอลคีนก็คือพันธะคู่ในหมู่คาร์บอนิลมีโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) มากกว่าของแอลคีน เพราะอะตอมออกซิเจนมีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าคาร์บอนและมีอิเล็กตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้ในการสร้างพันธะส่งผลให้แอลดีไฮด์และคีโตนมีโมเมนต์ขั้วคู่มากกว่าแอลคิลแฮไลด์และอีเทอร์อีกด้วย เช่น ค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของแอลดีไฮด์และคีโตน เปรียบเทียบกับค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของแอลคิลแฮไลด์และอีเทอร์ ดังตัวอย่าง



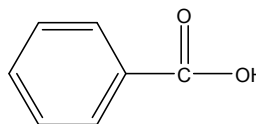
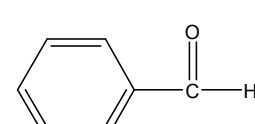
11.2 การเรียกชื่อแอลดีไฮด์และคีโตน

การเรียกชื่อแอลดีไฮด์และคีโตนมี 2 แบบ คือ ชื่อสามัญและชื่อ IUPAC แต่ละแบบมีหลักในการเรียกดังนี้

1. การเรียกชื่อแอลดีไฮด์

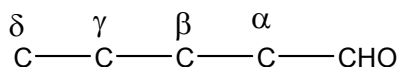
1.1 การเรียกชื่อสามัญ สำหรับชื่อสามัญของแอลดีไฮด์ เรียกโดยถือว่าเป็นอนุพันธ์จากชื่อสามัญของกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid ซึ่งเป็นผลผลิตจากการออกซิเดชันของแอลดีไฮด์) แล้วตัด -ic หรือ -oic ออกแล้วเติมท้ายแทนด้วย -aldehyde ตามตัวอย่าง 11.2

ตัวอย่างที่ 11.2 ชื่อสามัญของแอลดีไฮด์บางชนิด

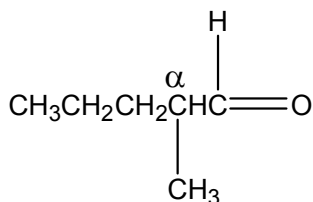
คาร์บอกซิลิก	แอลดีไฮด์
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{Formic acid} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \text{Formaldehyde} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{Acetic acid} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \text{Acetaldehyde} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \\ \text{Propionic acid} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \\ \text{Propionaldehyde} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{Butyric acid} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \text{Butyraldehyde} \end{array}$
 <p>Benzoic acid</p>	 <p>Bezaldehyde</p>

(ที่มา: ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 108)

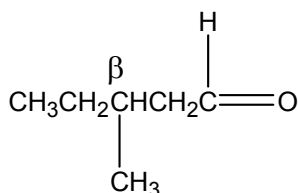
ในกรณีหมู่แอลคิลมีหมู่แทนที่อื่นๆ อยู่ด้วย จะใช้อักษรกรีกบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่เหล่านั้น อักษรตัวแรก (α) บอกตำแหน่งอะตอมคาร์บอนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิล เช่น



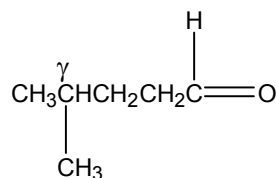
ตัวอย่าง



α -Methylvaleraldehyde

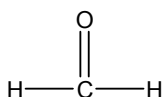


β -Methylvaleraldehyde

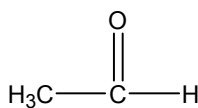


γ -Methylvaleraldehyde

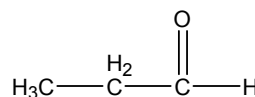
1.2 การเรียกชื่อ IUPAC สำหรับชื่อ IUPAC ของแอลดีไฮด์จะเรียกตามชื่อของแอลเคนโดยตัด -e ออกแล้วเติม -al และกำหนดให้อะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลซึ่งอยู่ปลายสุดของโมเลกุลเป็นตำแหน่งที่ 1 และเรียกหมู่แทนที่พร้อมทั้งระบุตำแหน่งแล้วลงท้ายด้วยชื่อของโซ่หลัก เช่น



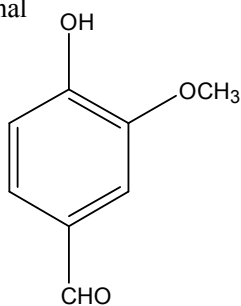
Methanal



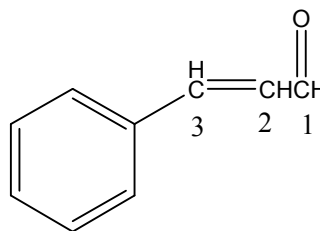
Ethanal



Propanal

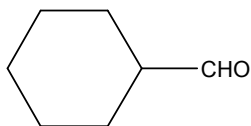


3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde

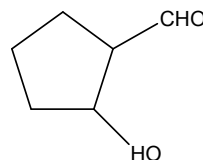


3-Phenylpropenal

ถ้าหมู่แอลดีไฮด์เกาะอยู่กับหมู่อะตอมคาร์บอนขนาดใหญ่ โดยทั่วไปจะเป็นหมู่ที่มีโครงสร้างเป็นวงให้เรียกลงท้ายด้วย -carbaldehyde เช่น



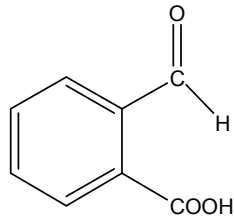
Cyclohexanecarbaldehyde



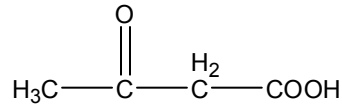
2-Hydroxycyclopentanecarbaldehyde

หมู่คีโตนหรือแอลดีไฮด์อาจทำหน้าที่เป็นหมู่แทนที่ในโมเลกุลที่มีหมู่ทำหน้าที่หลักก็ได้ การเรียกหมู่คาร์บอนิลของคีโตน ($>\text{C}=\text{O}$) จะใช้คำว่า -oxo นำหน้าพร้อมระบุตำแหน่ง

ส่วนหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์ (-CHO) เรียกว่า Formyl (Formyl group) ตัวอย่างเช่น กรดคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่คีโตนและแอลดีไฮด์เป็นหมู่แทนที่ เรียกชื่อได้ดังนี้



2-Formyl benzoic acid



3-Oxobutanoic acid

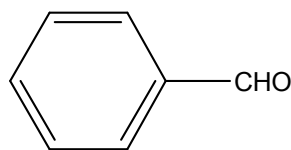
ตารางที่ 11.3 ชื่อสามัญและชื่อ IUPAC ของแอลดีไฮด์บางชนิด

สูตร	ชื่อสามัญ	ชื่อ IUPAC
HCHO	Formaldehyde	Methanal
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	Ethanal
C ₂ H ₅ CHO	Propionaldehyde	Propanal
C ₃ H ₇ CHO	Butyraldehyde	Butanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutyraldehyde	2-Methylpropanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	β -Bromo- α -methylbutyraldehyde	3-Bromo-2-methylbutanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	β -Chloro- α -ethylvaleraldehyde	3-Chloro-2-ethylpentanal

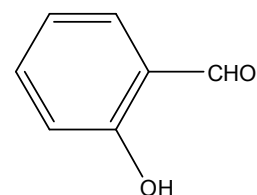
(ที่มา : Verma, N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., 2002 : 697)

แอลโรมาติกแอลดีไฮด์ มี 2 ชนิดคือ

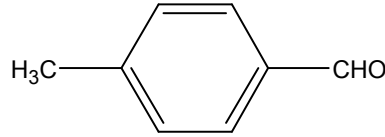
1. กลุ่มที่แอลดีไฮด์ (Aldehydic group; -CHO) ต่อโดยตรงกับวงเบนซีน ซึ่งการเรียกชื่อที่ง่ายที่สุดจะเรียกตามชื่อของเบนซาลดีไฮด์ (Benzaldehyde) ในกรณีที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง *ortho*, *meta* และ *para* จะเรียกแอลดีไฮด์เหล่านั้นเป็นอนุพันธ์ของเบนซาลดีไฮด์ เช่น



Benzaldehyde

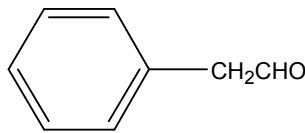


o-Hydroxybenzaldehyde
(Salicylaldehyde)

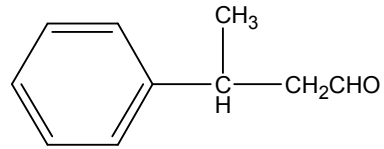


p-Methylbenzaldehyde
(Tolualdehyde)

2. กลุ่มที่หมู่ทำหน้าที่ต่ออยู่กับโซ่กิ่ง (Side chain) เช่น



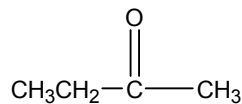
Phenylethanal



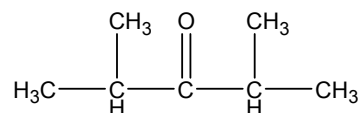
3-Phenylbutanal

2. การเรียกชื่อของคีโตน

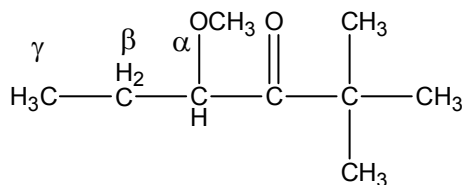
2.1 ชื่อสามัญ การเรียกชื่อสามัญของคีโตนเรียกตามชื่อของหมู่แอลคิลสองหมู่ที่เกิดพันธะกับหมู่คาร์บอนิลแล้วลงท้ายด้วย -ketone ในกรณีที่มีหมู่แทนที่ด้วยให้ใช้อักษรกรีกบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ (α , β , γ , ...) เหล่านั้น โดยเริ่มนับจากคาร์บอนที่ติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิล ดังตัวอย่าง



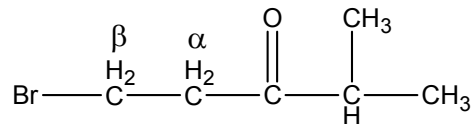
ethyl methyl ketone



diisopropyl ketone

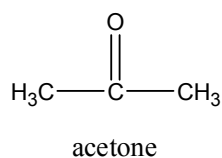


t-butyl α - methoxy propyl ketone

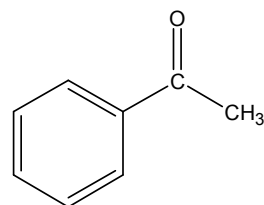


β - bromoethyl isopropyl ketone

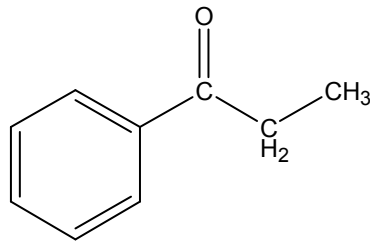
คีโตนบางชนิดเรียกตามชื่อดั้งเดิม เช่น ไดเมทิลคีโตนเรียกว่า แอซีโตน และแอลคิลเฟนิลคีโตนจะเรียกชื่อหมู่แอลคิลลงท้ายด้วย -phenone เช่น



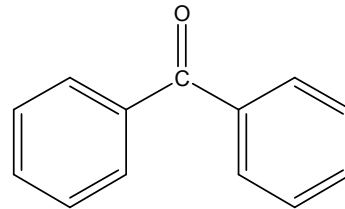
acetone



acetophenone

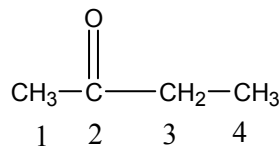


propiophenone

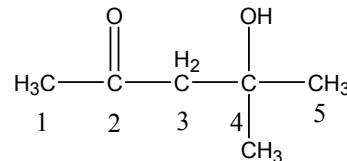


benzophenone

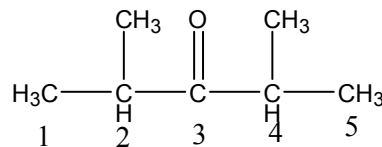
2.2 ชื่อ IUPAC การเรียกชื่อ IUPAC ของคีโตนให้เรียกตามชื่อของแอลเคนโดยตัด -e ออกแล้วเติม -one แทน หรือจากชื่อ Alkane เป็น Alkanone ในกรณีที่คีโตนเป็นโซ่เปิด ให้ระบุตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลด้วยตัวเลขที่น้อยที่สุด และใช้ตัวเลขจำนวนนับบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ ให้เรียกหมู่แทนที่โดยระบุตำแหน่งก่อนแล้วลงท้ายด้วยโซ่หลักซึ่งระบุตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลไว้ข้างหน้า ดังตัวอย่าง



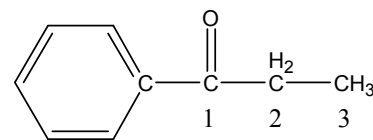
2-Butanone



4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone

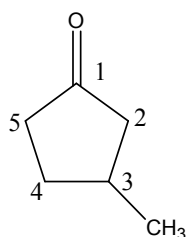


2,4-Dimethyl-3-pentanone

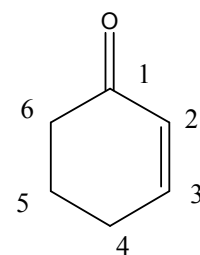


1-Phenyl-1-propanone

ถ้าคีโตนมีโครงสร้างเป็นโซ่ปิด ให้กำหนดอะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลเป็นตำแหน่งที่ 1 และให้หมู่แทนที่เป็นตำแหน่งที่น้อยที่สุด เช่น

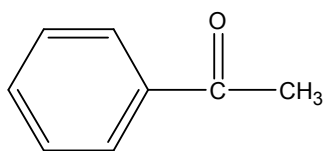


3-Methylcyclopentanone

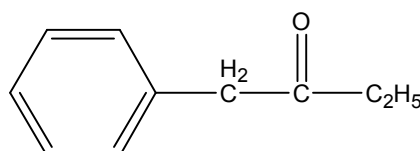


2-Cyclohexenone

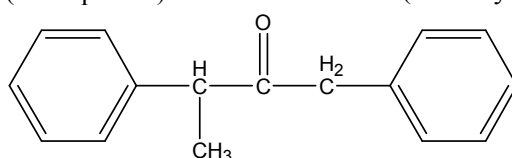
ตัวอย่างของแโรมาติกคีโตน



Methyl phenyl ketone
(Acetophenol)



Ethyl benzyl ketone
(1-Phenylbutan-2-one)

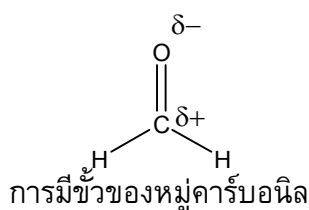


1,3-Diphenylbutan-2-one

11.3 สมบัติทางกายภาพของแอลดีไฮด์และคีโตน

แอลดีไฮด์และคีโตนมีทั้งที่เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง (เช่น ฟอร์มาลดีไฮด์) มีสถานะเป็นของเหลวและของแข็งตามจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น มีกลิ่นเฉพาะตัวทั้งกลิ่นเหม็นแสบจมูก กลิ่นหอม โดยเฉพาะแโรมาติกแอลดีไฮด์มีกลิ่นหอมจึงนำไปใช้ทำน้ำหอม หรือใช้ปรุงรสอาหาร เป็นต้น

จุดเดือด ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนจะมีจุดเดือดสูงเมื่อเทียบกับสารไฮโดรคาร์บอนอื่นที่มีมวลใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนประกอบด้วยหมู่ที่มีขั้วของคาร์บอนิล ดังนั้นจึงมีแรงระหว่างขั้ว (Dipole-dipole interaction) ของโมเลกุลสูงมาก แอลดีไฮด์และคีโตนมีจุดเดือดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล แต่แอลดีไฮด์และคีโตนไม่มีพันธะ O-H หรือ N-H ในโมเลกุลจึงไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ ทำให้มีจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน เนื่องจากแอลกอฮอล์มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (Bettelheim, Frederick A., Brown, William H. and March, Jerry, 2004 : 423)



แต่แรงระหว่างขั้ว (Dipole-dipole interaction) มีค่าน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจน

(H-bonding) ในแอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์และคีโตนจึงมีจุดเดือดต่ำกว่าแอลกอฮอล์ที่มีมวลใกล้เคียงกันดังกล่าว ซึ่งสามารถสังเกตได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

สำหรับจุดเดือด จุดหลอมเหลวและการละลายน้ำของคีโตนและแอลดีไฮด์ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 11.4

ตารางที่ 11.4 สมบัติทางกายภาพของแอลดีไฮด์และคีโตนบางชนิด

ชื่อ IUPAC	สูตรโครงสร้าง	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	การละลายน้ำ (%)
คีโตน				
2-propanone	CH ₃ COCH ₃	-95	56	ละลาย
2-butanone	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	-86	80	25.6
2-pentanone	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	-78	102	5.5
3-pentanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	-41	101	4.8
2-hexanone	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-57	127	1.6
3-hexanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃		124	
2-heptanone	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-36	151	1.4
3-heptanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-39	147	0.4
4-heptanone	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	-34	144	
Acetophenone	C ₆ H ₅ COCH ₃	21	202	0.5
Propiophenone	C ₆ H ₅ COCH ₂ CH ₃	21	218	
Benzophenone	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	48	305	
แอลดีไฮด์				
Methanal	HCHO	-92	-21	55
Ethanal	CH ₃ CHO	-123	21	ละลาย
Propanal	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	49	20
Butanal	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	-97	75	7.1
2-methyl propanal	(CH ₃) ₂ CHCHO	-66	61	11
Pentanal	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	-91	103	
3-methyl butanal	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	-51	93	
Hexanal	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	-56	129	0.1
Heptanal	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	-45	155	0.02
Propenal	CH ₂ =CHCHO	-88	53	30
2-butenal	CH ₃ CH=CHCHO	-77	104	18

Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO	-56	179	0.3
--------------	-----------------------------------	-----	-----	-----

(ที่มา : ประเสริฐ ศรีไพโรจน์, 2552 : 112)

ตารางที่ 11.5 เปรียบเทียบจุดเดือดของแอลดีไฮด์ แอลกอฮอล์และแอลเคนที่มีมวลใกล้เคียงกัน

สารประกอบ	แอลดีไฮด์	แอลกอฮอล์	แอลเคน
มวลโมเลกุล	CH ₃ CH ₂ CHO 58	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 60	CH ₃ CH ₂ CH ₃ 58
จุดเดือด	322 (K)	371 (K)	309 (K)

(ที่มา : Verma, N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., 2002 : 710)

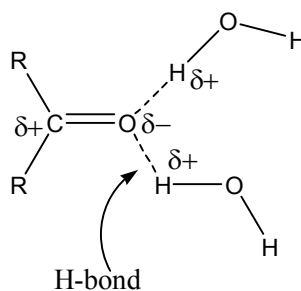
โดยคีโตนจะมีขั้วมากกว่าแอลดีไฮด์ที่เป็นไอโซเมอร์กัน ทั้งนี้เนื่องจากการผลักรันของอิเล็กตรอนทั้งสองคู่รอบหมู่แอลคิลของคาร์บอนิลคาร์บอน ดังนั้นจุดเดือดของคีโตนจะสูงกว่าของแอลดีไฮด์

ตารางที่ 11.6 เปรียบเทียบจุดเดือดของแอลดีไฮด์ และคีโตนที่มีมวลเท่ากัน

สารประกอบ	แอลดีไฮด์	คีโตน
มวลโมเลกุล	CH ₃ CH ₂ CHO 58	CH ₃ COCH ₃ 58
จุดเดือด	322 K	329 K
ไดโพลโมเมนต์	2.88 D	2.80 D

(ที่มา : Verma, N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., 2002 : 711)

การละลาย แอลดีไฮด์และคีโตนที่มีมวลโมเลกุลต่ำจนถึงพวกที่มีคาร์บอน 4 อะตอมละลายในน้ำ เนื่องจากสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ แต่การละลายจะลดลงเมื่อขนาดของหมู่แอลคิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลเพิ่มขึ้น แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์

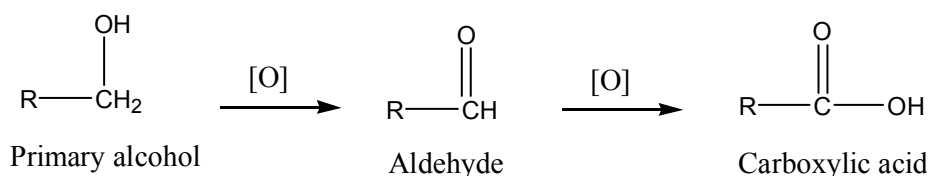


11.4 การเตรียมแอลดีไฮด์และคีโตน

ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นหลายชนิดและใช้ปฏิกิริยาแตกต่างกันดังต่อไปนี้

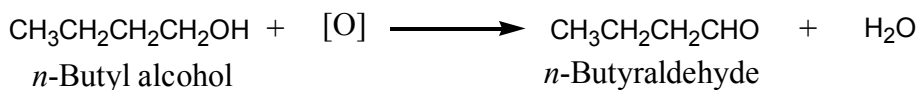
11.4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันแอลกอฮอล์ (Oxidation of alcohols)

ถ้าออกซิไดส์แอลกอฮอล์ปฐมภูมิด้วยตัวออกซิไดส์ที่มากเกินไปจะได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นกรดคาร์บอกซิลิก เพราะแอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดส์ในครั้งแรกจะถูกออกซิไดส์ไปเป็นกรดได้ง่าย ดังสมการ

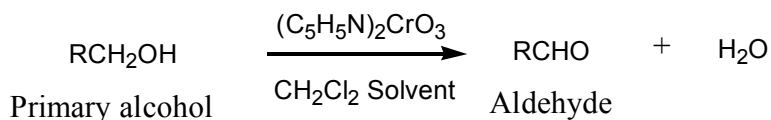


เราสามารถเตรียมแอลดีไฮด์และคีโตนจากการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ดังนี้

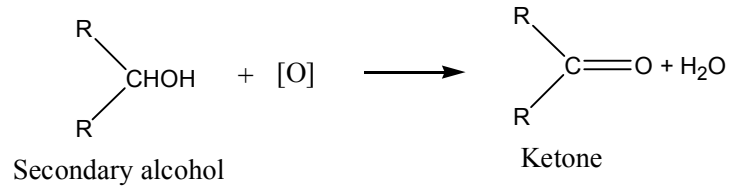
1) การออกซิเดชันโดยตรง (By direct oxidation) แอลดีไฮด์เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary alcohols) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตหรือโพแทสเซียมไดโครเมตเป็นตัวออกซิไดส์ในสภาวะที่เป็นกรด



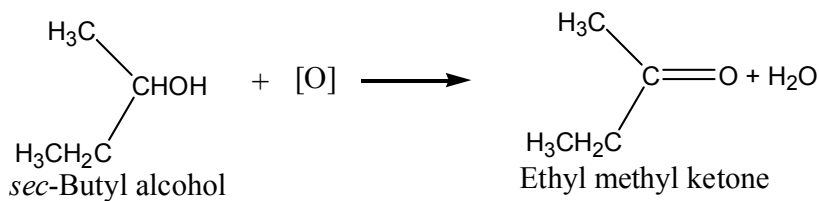
สำหรับรีเอเจนต์ที่ดีที่สุดในการเปลี่ยนแอลกอฮอล์เป็นแอลดีไฮด์คือ Collin' reagent (Chromium trioxide-pyridine complex) รีเอเจนต์นี้ยังสามารถใช้ตรวจสอบการออกซิเดชันของแอลดีไฮด์ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้อีกด้วย โดยใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ เช่น ไตคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2)



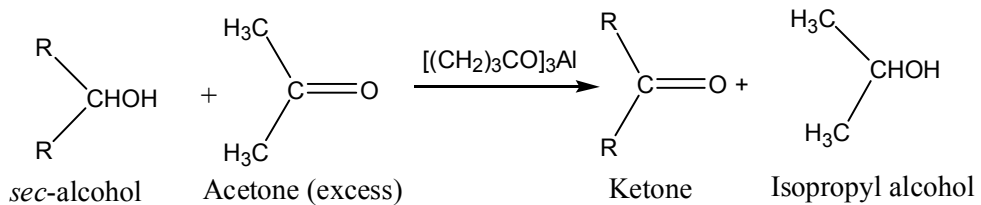
ส่วนคีโตนสามารถเตรียมได้จากตัวออกซิไดส์เหมือนกัน แต่ใช้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohols) โดยมีสมการทั่วไปดังนี้



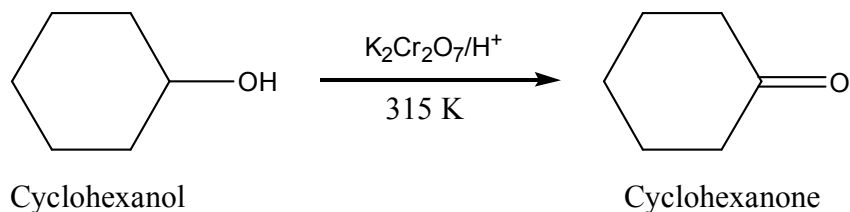
ตัวอย่าง



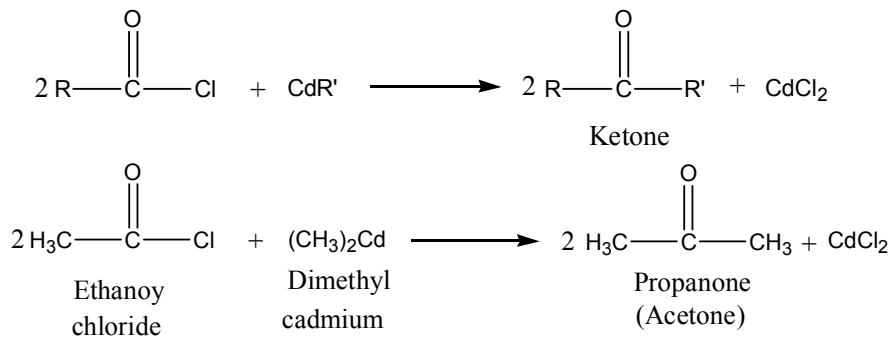
แอลกอฮอล์ทุติยภูมิสามารถเปลี่ยนไปเป็นคีโตนได้ดีโดยปฏิกิริยาที่เรียกว่า Oppenauer oxidation ซึ่งปฏิกิริยานี้ทำได้โดยการนำแอลกอฮอล์ทุติยภูมิมาทำปฏิกิริยากับ Aluminium tert-butoxide ที่มีแอซีโตนมากเกินไป เมื่อแอลกอฮอล์ทุติยภูมิถูกออกซิไดส์ไปเป็นคีโตนและแอซีโตนถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็นไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) ดังสมการ



การเตรียมคีโตนด้วยวิธีนี้คีโตนที่ได้จะไม่ถูกออกซิไดส์ต่อไปเป็นกรดและในทำนองเดียวกัน สามารถเตรียมไซโคลเฮกซานอน (Cyclohexanone) จากไซโคลเฮกซานอล (Cyclohexanol) ด้วยวิธีเดียวกันนี้



2) ปฏิกิริยาการจัดไฮโดรเจนที่มีตัวเร่ง

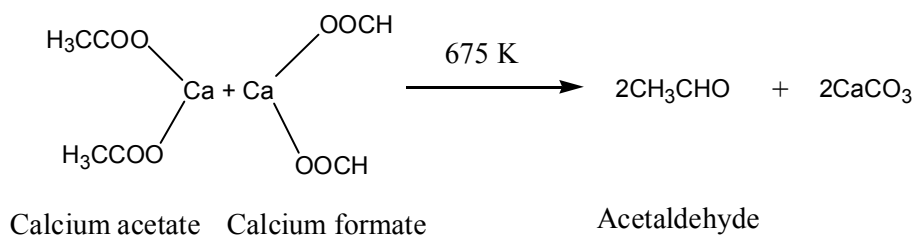


11.4.3 เตรียมจากกรดไขมัน

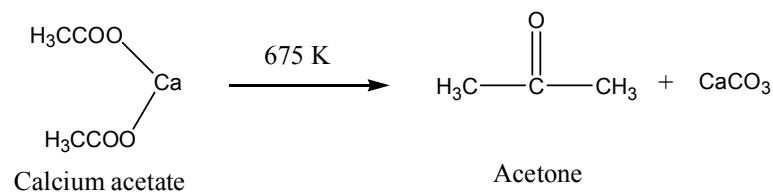
การเตรียมแอลดีไฮด์หรือคีโตนด้วยวิธีนี้ยังสามารถแบ่งย่อยได้อีกดังต่อไปนี้

1) โดยการให้ความร้อนกับเกลือแคลเซียมของกรดไขมัน

แอลดีไฮด์หลายตัวสามารถเตรียมได้โดยการให้ความร้อนกับเกลือแคลเซียมของกรดไขมันร่วมกับแคลเซียมฟอร์มเมตที่อุณหภูมิประมาณ 675 K



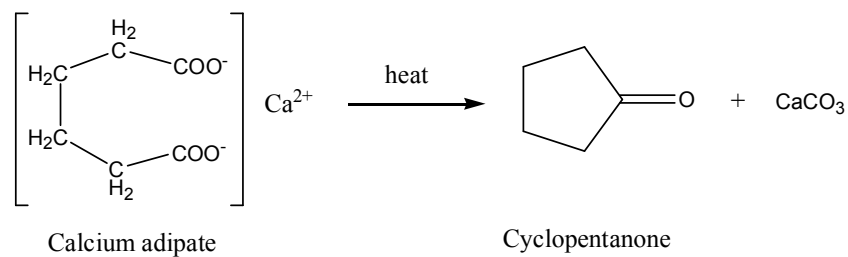
ส่วนคีโตนก็ได้จากการให้ความร้อนกับเกลือแคลเซียมของกรดไขมันที่ 675 K ดังสมการ



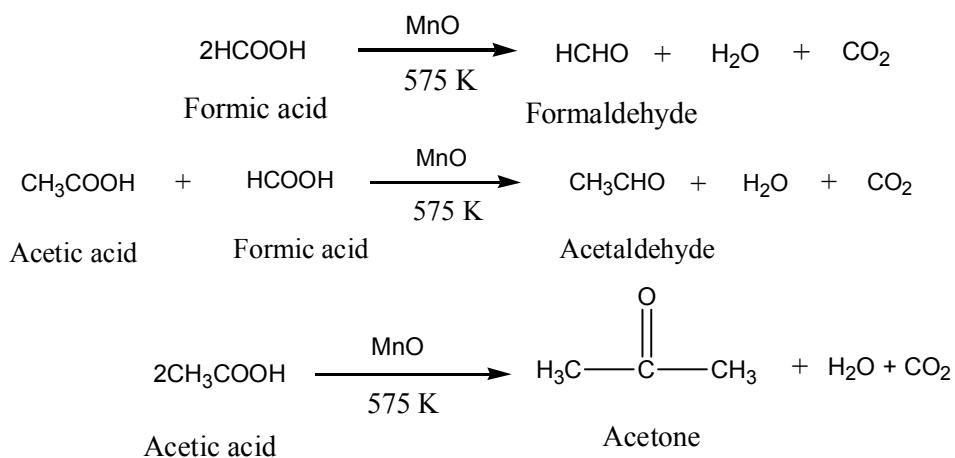
สำหรับคีโตนผสมก็สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาที่เหมือนกันดังนี้



แต่ข้อเสียของการเตรียมแอลดีไฮด์หรือคีโตนด้วยวิธีนี้จะได้ผลผลิตในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ ทั้งนี้เพราะจะเกิดผลผลิตอย่างอื่นด้วย เช่น ปฏิกิริยาของแคลเซียมแอสซีเตตกับแคลเซียมฟอร์มเมตจะได้ฟอร์มัลดีไฮด์และแอซีทัลดีไฮด์ด้วย อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้ยังมีจุดเด่นคือ สามารถใช้เตรียมไซคลิกคีโตน เช่น

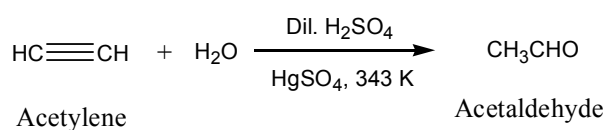


2) เตรียมได้จากการผ่านไอของกรดไขมันไปยังแมงกานีสออกไซด์ เมื่อใช้กรดฟอร์มิกจะได้ฟอร์มัลดีไฮด์ แต่ถ้าใช้กรดแอสติกจะได้แอซีโตนและถ้าผสม 2 ชนิด เช่น กรดฟอร์มิกและกรดแอสติกจะได้แอซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ดังสมการ

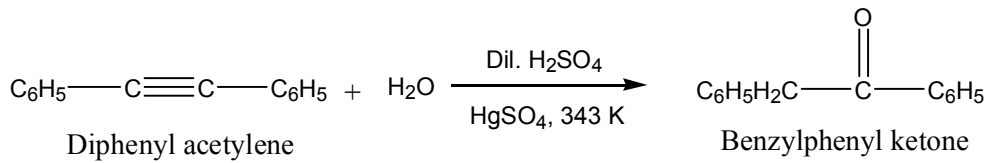
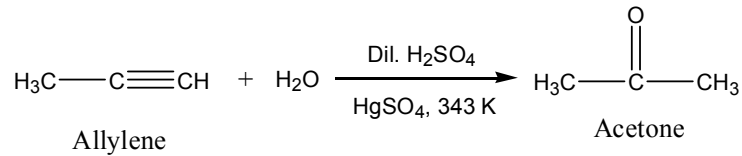


11.4.4 เตรียมจากแอลไคน์

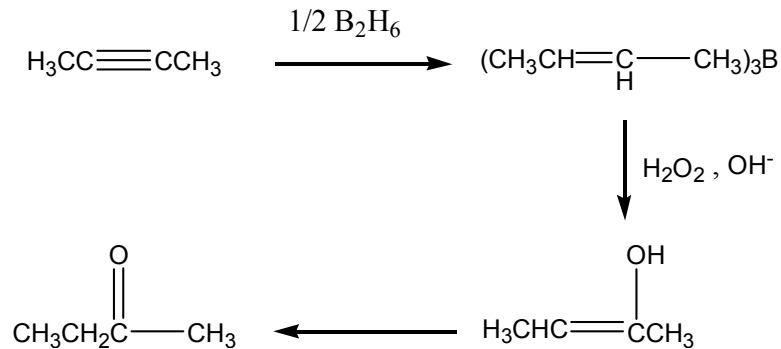
แอลดีไฮด์และคีโตนสามารถเตรียมได้จากการไฮเดรชันของแอลไคน์ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการไฮเดรชันของอะเซทิลีนในกรดซัลฟิวริกเจือจาง (Dilute H₂SO₄) และ HgSO₄ ได้แอซีทัลดีไฮด์



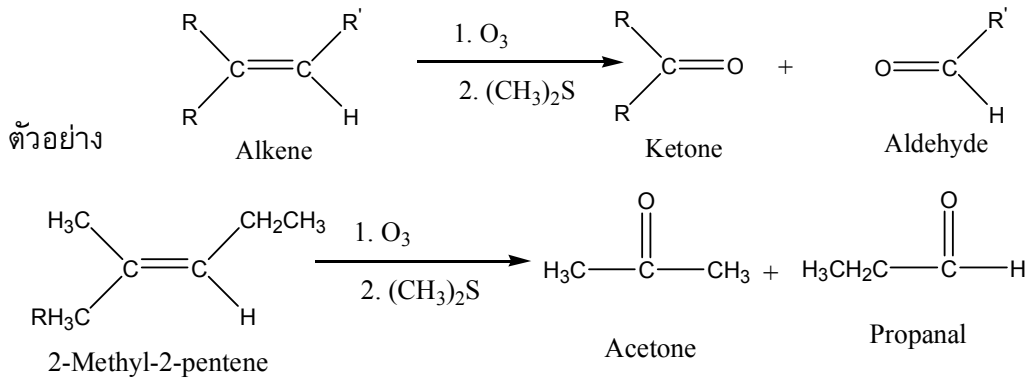
เมื่อทำการไฮเดรชันของอนุพันธ์อะเซทิลีนภายใต้สภาวะเช่นเดียวกับสมการข้างต้นจะได้คีโตน

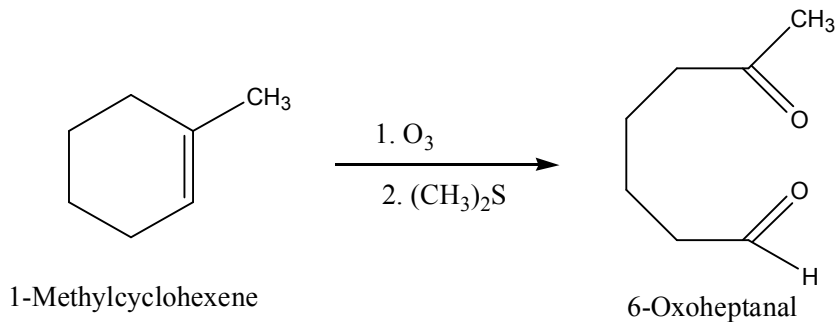


นอกจากนี้แอลไคน์ที่มีพันธะอยู่สามอยู่ภายในโมเลกุล (Non terminal alkynes) สามารถเปลี่ยนไปเป็นคีโตนได้โดยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชันแล้วตามด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้



11.4.5 ปฏิกิริยาการออกซิไดส์แอลคีน (Oxidation of alkenes) หรือเรียกว่าโอโซนไลซิส (Ozonolysis) เมื่อแอลคีนทำปฏิกิริยากับโอโซน (O₃) และไดเมทิลซัลไฟด์ ((CH₃)₂S) โมเลกุลแอลคีนจะแยกออกเป็นสองส่วนตรงตำแหน่งพันธะคู่ได้ผลผลิตเป็นแอลดีไฮด์และคีโตน มีสมการทั่วไปดังนี้



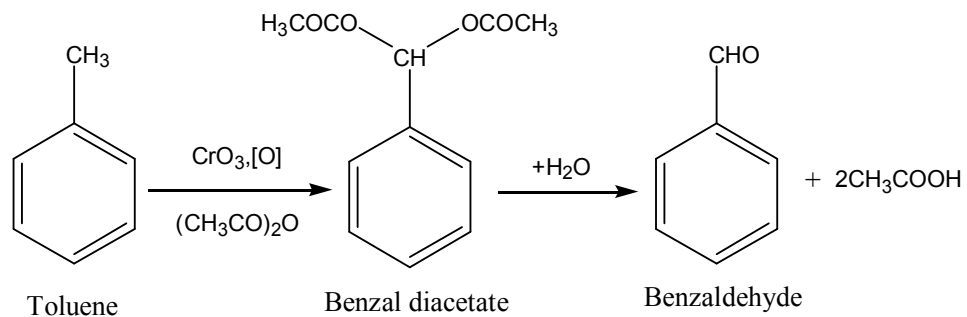


11.5 การเตรียมแอลกอฮอล์และคีโตน

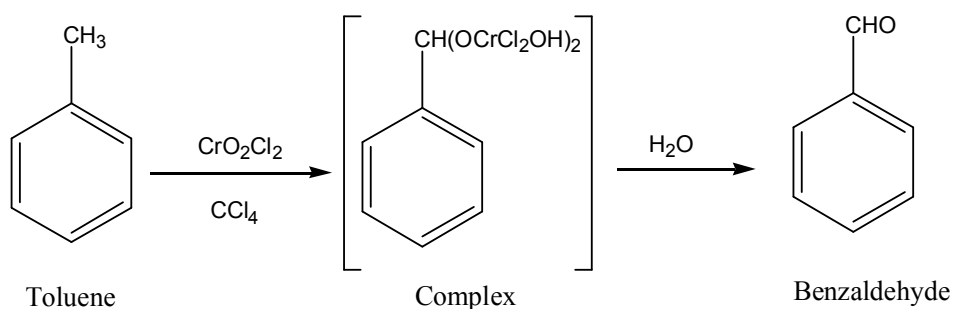
การเตรียมแอลกอฮอล์และคีโตนมีหลายวิธีดังต่อไปนี้

11.5.1 การออกซิเดชันของแอลคิลเบนซีน

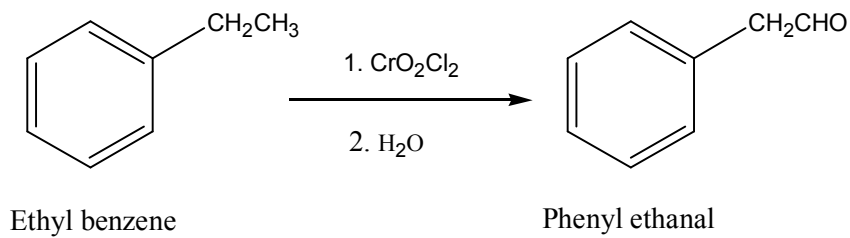
แอลกอฮอล์และคีโตนทำได้โดยการออกซิเดชันของโซ่กิ่งของวงเบนซีน เช่น เบนซาลดีไฮด์ ได้จากการออกซิเดชันของโทลูอีนกับโครเมียมไดออกไซด์ใน แอซีติกแอนไฮไดรด์ ซึ่งเบนซาลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจะถูกจับไว้ด้วยแอซีติกแอนไฮไดรด์ในรูปของ เบนซาลไดแอซีเตต จากนั้นจะออกซิไดส์ของเบนซาลดีไฮด์ไปเป็นกรดเบนโซอิก เบนซาลดีไฮด์ จะเกิดขึ้นได้จากการไฮโดรลิซิสของเบนซาลไดแอซีเตต ดังสมการ



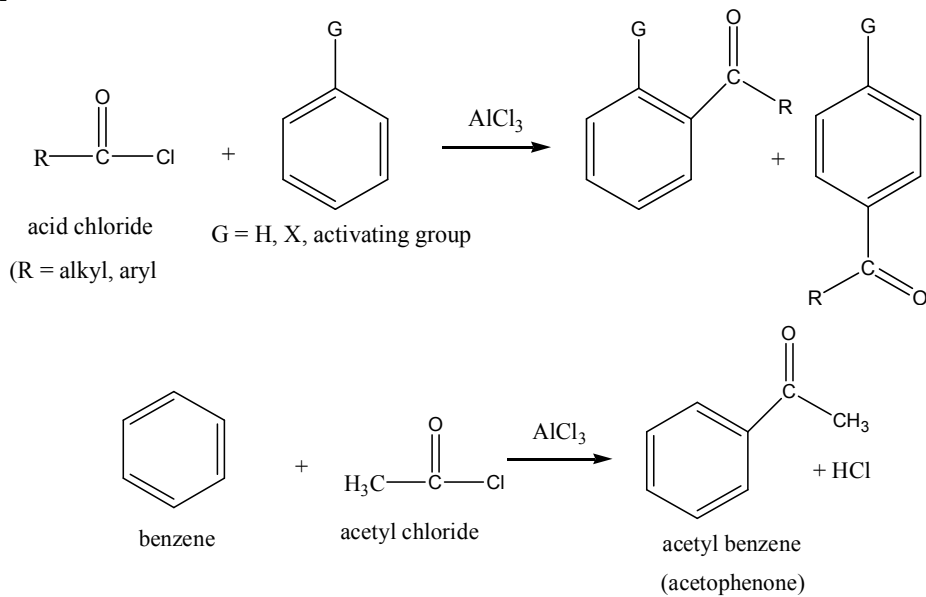
นอกจากนี้เบนซาลดีไฮด์ยังสามารถเตรียมได้จากโทลูอีนโดยปฏิกิริยาของอีทาร์ด (Etard's reaction) โดยปฏิกิริยานี้เป็นการออกซิเดชันของโทลูอีนด้วยโครมิลคลอไรด์ (Chromyl chloride; CrO₂Cl₂) ใน CCl₄



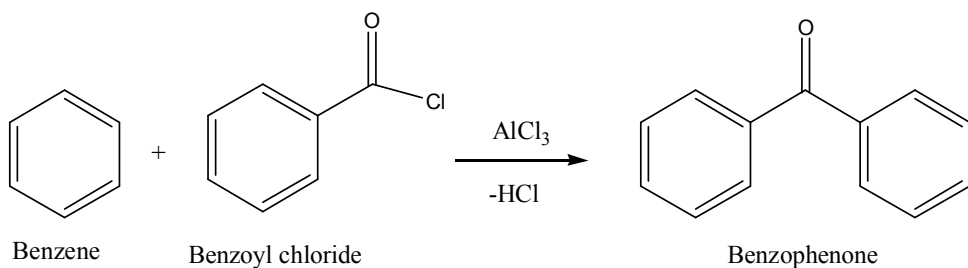
ในกรณีที่โซ่กิ่งเป็นหมู่ที่ใหญ่กว่าหมู่เมทิล (CH_3 -) คาร์บอนอะตอมสุดท้ายของโซ่จะถูกออกซิไดส์ด้วย CrO_2Cl_2 ไปเป็นหมู่ $-\text{CHO}$



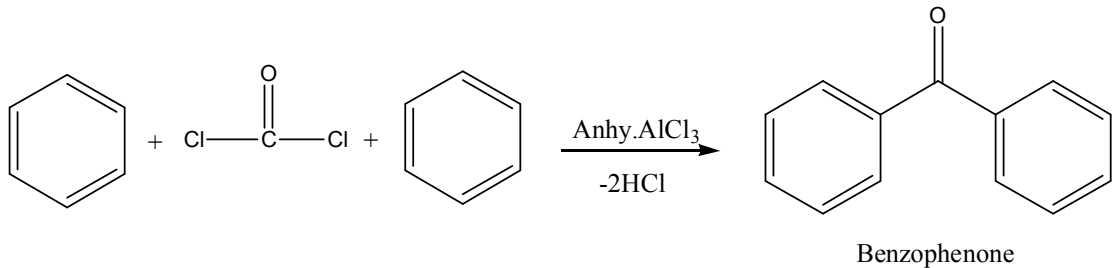
11.5.2 ปฏิกริยาฟรีเดิล-คราฟท์เอซิลเลชัน (Friedel-Crafts acylation) เป็นวิธีเตรียมแอลคิลแอริลคีโตนหรือไดแอริลคีโตนที่ดีวิธีหนึ่งเป็นปฏิกริยาระหว่างแอซิดคลอไรด์กับเบนซีนหรืออนุพันธ์เบนซีนที่มีหมู่ออกัมมันต์ (Activating group หรือหมู่แทนที่ชนิดให้อิเล็กตรอน) และมีอะลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งมีสมการทั่วไปดังนี้



เมื่อให้เบนซีนทำปฏิกริยากับเบนซออยคลอไรด์ (Benzoyl chloride) ในสภาวะที่มี AlCl_3 จะได้เบนโซฟีโนน (Benzophenone)

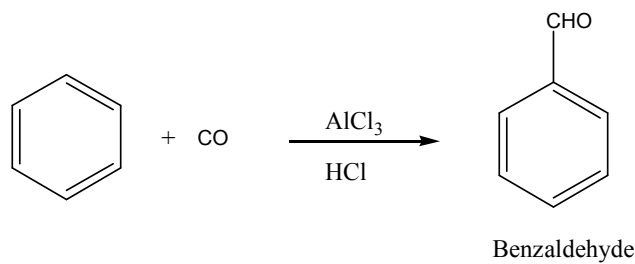


นอกจากนี้เบนโซฟีโนนยังสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาฟรีเดิล-คราฟท์ โดยการให้ฟอสจีน (COCl₂) กับเบนซีนที่มากเกินไป ดังสมการ



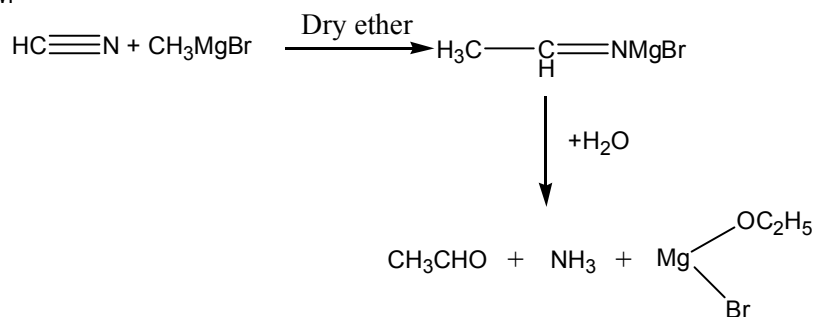
11.5.3 ปฏิกิริยาแกตเตอร์แมนน์ค็อช (Kattermann Koch reaction)

แอรโรมาติกแอลดีไฮด์ที่เตรียมได้โดยวิธีนี้เป็นการฟอมีเลชัน (Formylation) ของวงแอรโรมาติกกับคาร์บอนมอนอกไซด์

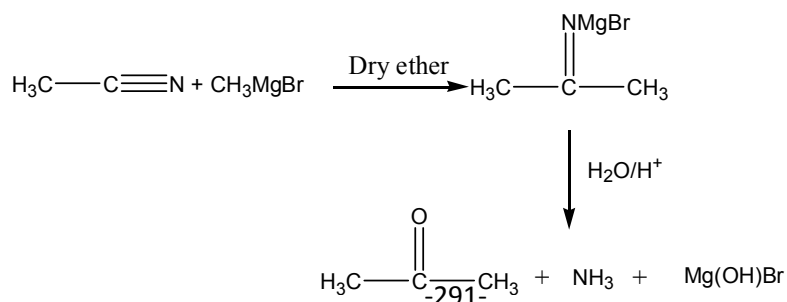


11.5.4 เตรียมจากปฏิกิริยาของกรินยาร์ด

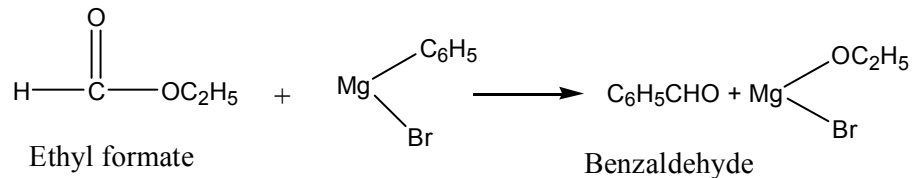
ทั้งแอลิฟาติกและแอรโรมาติกแอลดีไฮด์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยานี้ เมื่อนำ HCN มาทำปฏิกิริยากับกรินยาร์ดรีเอเจนต์ แล้วตามด้วยการทำไฮโดรลิซิสจะได้แอลดีไฮด์



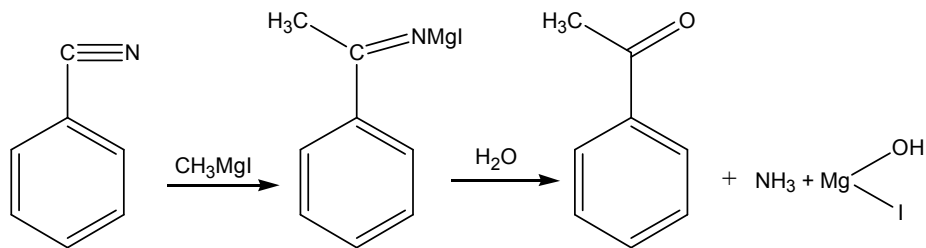
แอลเคนไนไทรล์ (Alkane nitriles) สามารถเปลี่ยนไปเป็นคีโตนได้โดยใช้ปฏิกิริยาเดียวกัน



การเตรียมเบนซาลดีไฮด์จะให้ได้เปอร์เซ็นต์สูง สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างเอทิลฟอร์มเมต (Ethyl formate) กับฟีนิลแมกเนเซียมโบรไมด์ (Phenyl magnesium bromide)

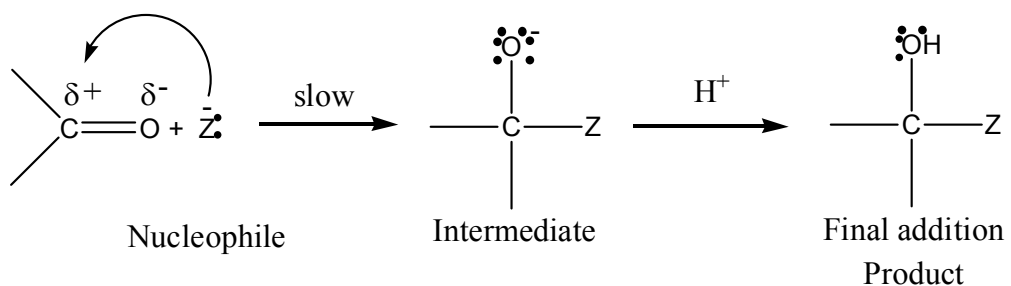


นอกจากนี้เบนไซไนไตรล์ก็สามารถเปลี่ยนไปเป็นเบนโซฟีโนนได้ด้วยปฏิกิริยาชนิดเดียวกันนี้



11.6 ปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคีโตน

เนื่องจากแอลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิลเหมือนกัน จึงเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่คล้ายคลึงกัน เช่น ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic addition reaction) โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคีโตนจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับการมีหมู่คาร์บอนิล ซึ่งอะตอมของออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (EN) จะดึงหมอกอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเองได้มาก ทำให้ออกซิเจนมีประจุลบบางส่วน (δ^-) ในขณะที่อะตอมคาร์บอนจะมีประจุบวกบางส่วน (δ^+) ทำให้ตำแหน่งที่มีประจุเป็นบวกของคาร์บอนจะเข้าทำปฏิกิริยาโดยนิวคลีโอไฟล์ ถือเป็นจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา แล้วเกิดสารมัธยันตร์ที่มีประจุลบ (Intermediate anion) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ H^+ หรือ ไอออนบวกอื่นๆ แล้วได้ผลผลิตเกิดขึ้น โดยมีปฏิกิริยาทั่วไปเป็นดังนี้



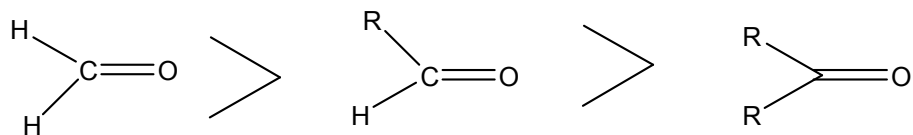
ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคีโตน

โดยทั่วไปแล้วคีโตนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าแอลดีไฮด์ด้วยเหตุผลดังนี้

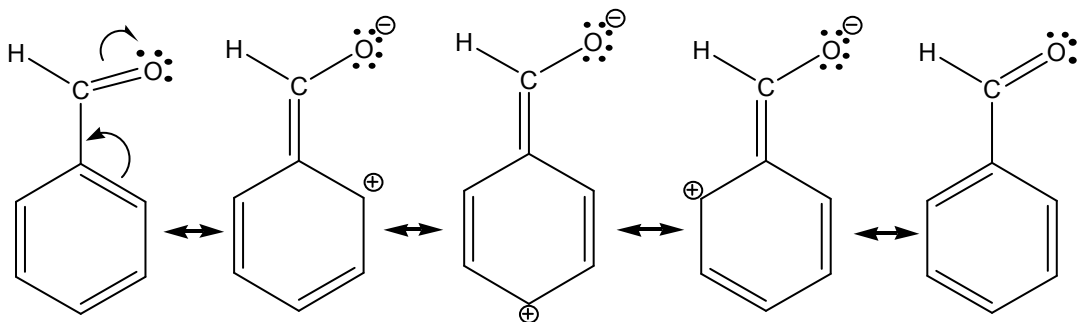
1. ผลการปลดปล่อยอิเล็กตรอน (Electron releasing effect) ในคีโตนนั้นคาร์บอนิลคาร์บอนจะต่ออยู่กับหมู่แอลคิล 2 หมู่ ซึ่งมีสมบัติเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (Electron releasing in nature) โดยหมู่แอลคิลจะส่งอิเล็กตรอนไปสู่คาร์บอนิลคาร์บอนทำให้ความเป็นประจุบวกลดลง ทำให้ความว่องไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ลดลง

2. ผลของความเกะกะ (Steric effect) คีโตนที่มีหมู่แอลคิลขนาดใหญ่ (Bulk of two alkyl groups) จึงขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ที่คาร์บอนิลคาร์บอน

ส่วนแอลดีไฮด์มีหมู่แอลคิลเพียงหมู่เดียวดังนั้นนิวคลีโอไฟล์จึงเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าคีโตน โดยตัวที่มีความว่องไวที่สุดคือฟอร์มัลดีไฮด์ เนื่องจากไม่มีหมู่แอลคิล ดังนั้นอันดับความว่องไวจึงเป็นดังนี้

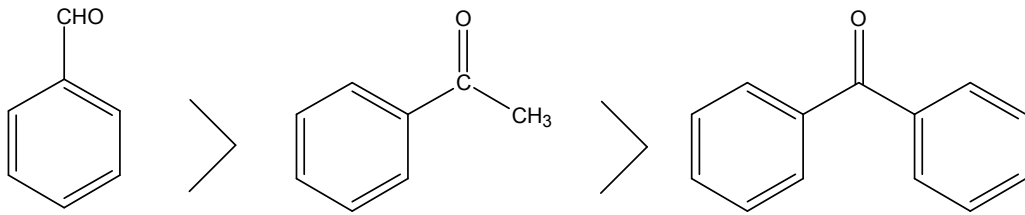


สำหรับเบนซาลดีไฮด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าแอลดีไฮด์นั้น สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการของ Electron releasing resonance effect ของวงเบนซีน เนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์ของเบนซาลดีไฮด์



เมื่อโครงสร้างมีเรโซแนนซ์ที่มีผลจาก +R effect ทำให้ประจุบวกของคาร์บอนิลลดลง จึงส่งผลให้มีความว่องไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของนิวคลีโอไฟล์ลดลง

ระหว่างแอโรมาติกแอลดีไฮด์ และคีโตน โดยแอโรมาติกแอลดีไฮด์จะมีความว่องไวกว่าแอลคิล-แอโรลดีโตน และว่องไวกว่าไคแอโรลดีโตน ซึ่งมีลำดับดังนี้

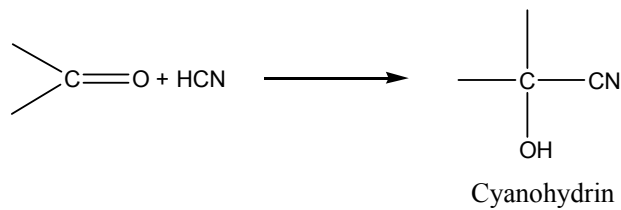


ดังนั้นปฏิกิริยาที่สำคัญของแอลดีไฮด์และคีโตนมีดังนี้

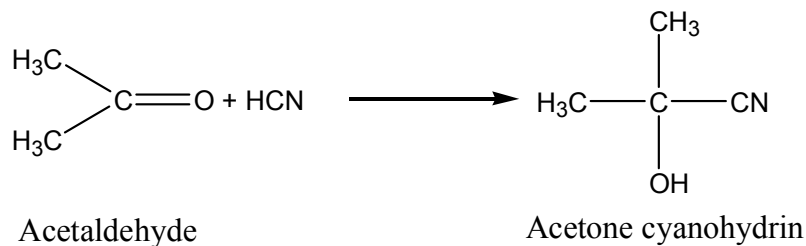
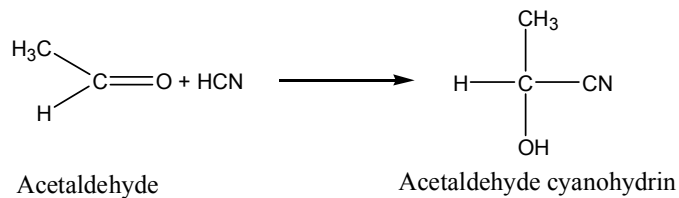
10.6.1 ปฏิกิริยาการเติมที่พันธะ C=O

โดยปฏิกิริยาการเติมที่สำคัญยังแบ่งออกได้อีกดังนี้

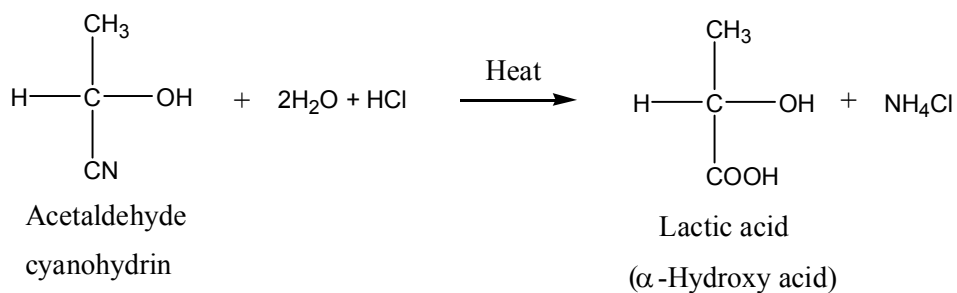
1) การเติมไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์ได้ผลผลิตเป็นไซยาโนไฮไดริน (Cyanohydrins) โดยเกิดในสภาวะที่เป็นเบสและมีตัวเร่ง (Carey, Francis A., 2003 : 717-720)

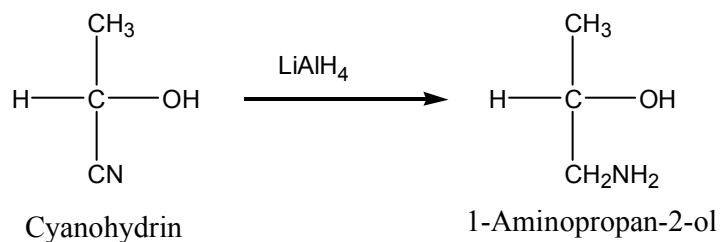


ตัวอย่าง

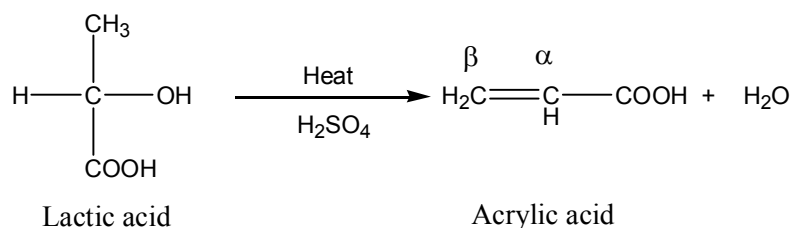


ซึ่งไซยาโนไฮไดรินใช้เตรียม α -Hydroxy acids หรือ Amino alcohols และ α,β -Unsaturated acids

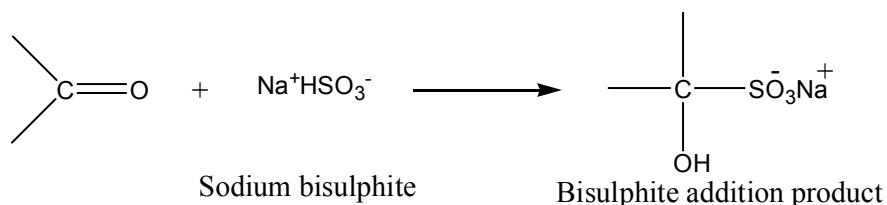




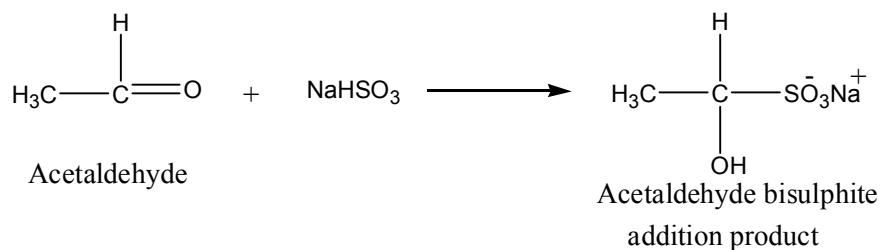
เมื่อนำกรดแลคติกมาให้ความร้อนในสภาวะที่มีกรดซัลฟูริกอยู่ด้วยจะได้ผลผลิตเป็น α,β -Unsaturated acids



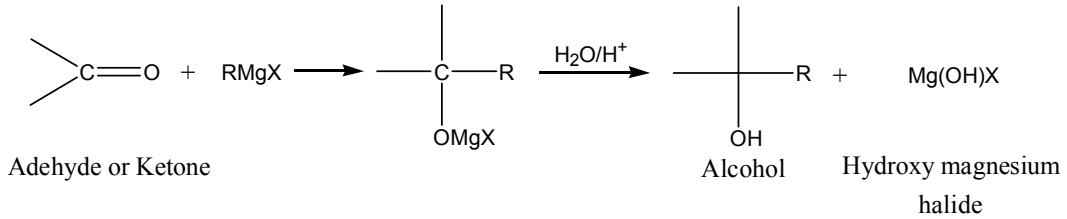
2) ปฏิกริยาการเติมโซเดียมไบซัลไฟต์ แอลดีไฮด์ส่วนมากและคีโตนบางตัว เช่น เมทิลคีโตน (คีโตนที่มีแอลคิล 1 หมู่) เมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายของโซเดียมไบซัลไฟต์เข้มข้นจะได้ผลผลิตจากปฏิกิริยาการเติม



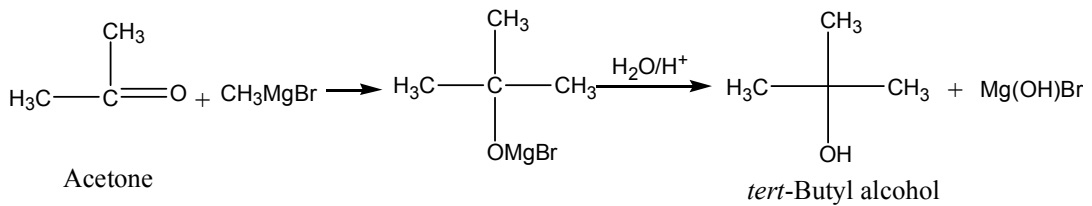
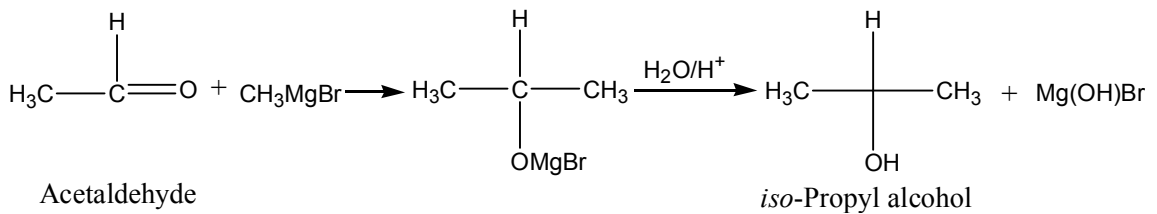
ตัวอย่าง



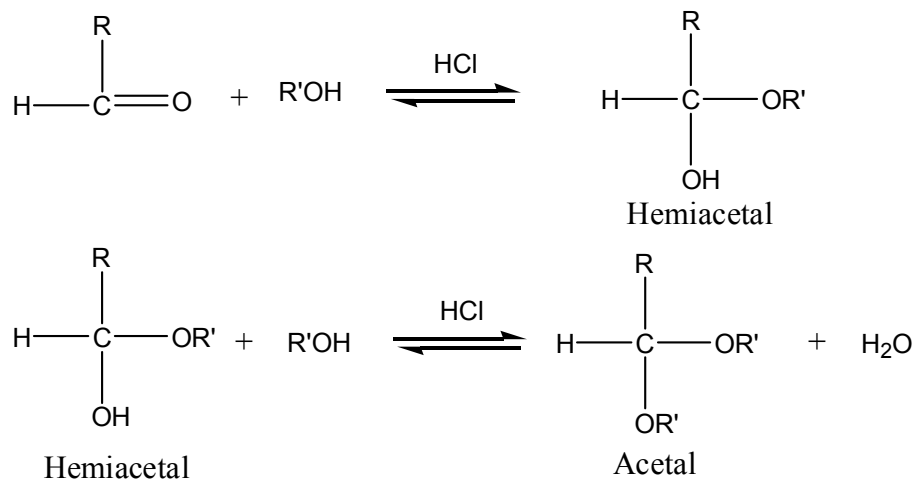
3) ปฏิกริยาการเติมด้วยกริณยารตรีเอเจนต์ โดยแอลดีไฮด์และคีโตนทำปฏิกริยากับกริณยารตรีเอเจนต์เกิดผลผลิตที่ไฮโดรลิซิสต่อไปจะได้แอลกอฮอล์ ดังสมการ



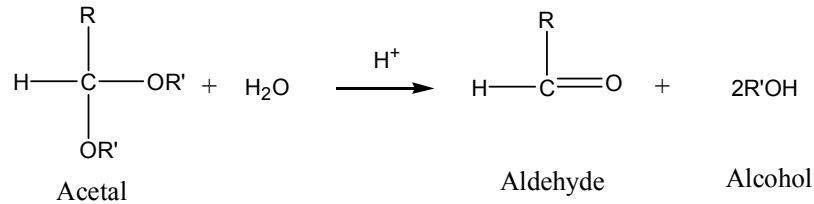
ตัวอย่าง



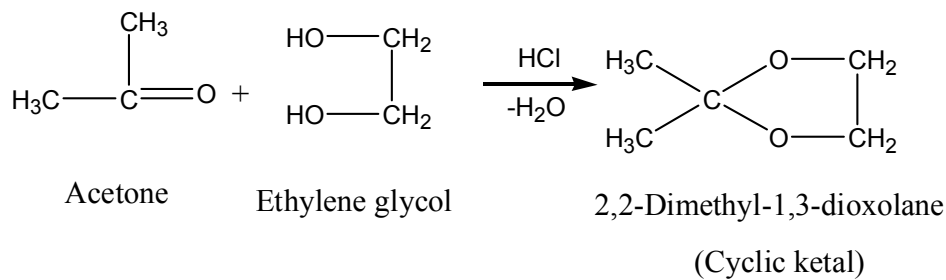
4) ปฏิกริยาการเติมด้วยแอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์สามารถทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีแก๊ส HCl เกิดเป็นแอซีตัล (Acetal) โดยการเติมแอลกอฮอล์ 1 โมเลกุลให้กับแอลดีไฮด์ 1 โมเลกุลจะได้เฮมิแอซีตัล (Hemiacetal) โดยเฮมิแอซีตัล 1 โมเลกุลจะมีทั้งหมู่ที่ทำหน้าที่เป็นอีเทอร์และแอลกอฮอล์ เป็นสารประกอบที่ไม่เสถียรและไม่สามารถแยกให้บริสุทธิ์ได้ (Carey, Francis A., 2003 : 720)



แอซิทัลคือสารประกอบไดแอลคอกซี (Dialkoxo compound; geminal diether) และมีสมบัติคล้ายกับอีเทอร์ มีความเสถียรในเบส แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดจะได้แอลดีไฮด์ ดังนั้นการเกิดแอซิทัลจึงเป็นการป้องกันหมู่แอลดีไฮด์จากตัวออกซิไดซ์ในเบส



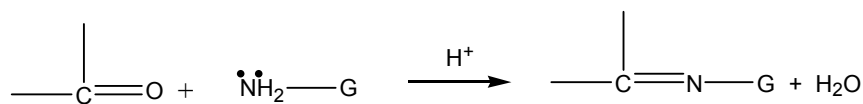
คีโตนสามารถทำปฏิกิริยากับไดออลได้ผลผลิตเป็นไซคลิกคีตัล ดังสมการ



11.6.2 ปฏิกิริยาการแทนที่คาร์บอนิลออกซิเจนอะตอมด้วยหมู่อื่น ๆ

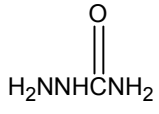
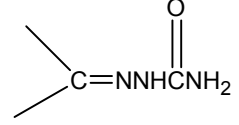
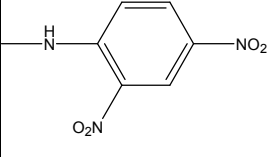
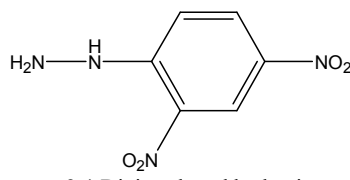
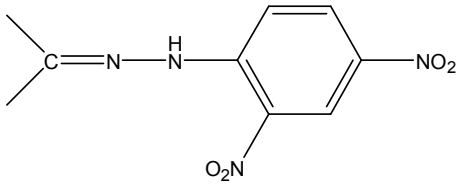
ปฏิกิริยานี้ ออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิลจะถูกแทนที่ด้วยหมู่ใดเวเลนซ์ 1 หมู่ หรือหมู่มอนอเวเลนซ์ 2 หมู่ ดังนี้

1) ปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย โดยแอลดีไฮด์และคีโตนจะทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของแอมโมเนีย ($\text{H}_2\text{N}-\text{G}$) เช่น ไฮดรอกซิลามีน ไฮดราซีน เซมิคาร์บาไซด์ เป็นต้น ในสภาวะที่เป็นกรดอ่อน ดังสมการ



ปฏิกิริยาข้างต้นนี้จึงมีประโยชน์ในการพิสูจน์สารประกอบคาร์บอนิล สำหรับอนุพันธ์ของแอมโมเนียและผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาสรุปดังตารางที่ 11.7

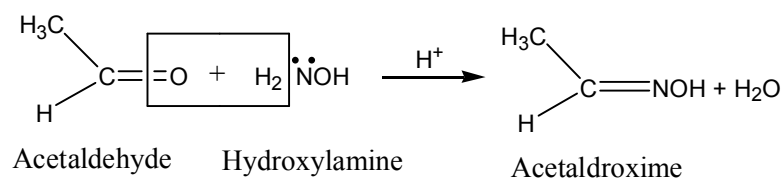
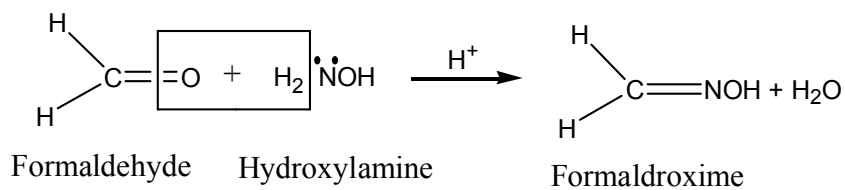
ตารางที่ 11.7 ปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างแอมโมเนีย และอนุพันธ์แอมโมเนียกับแอลดีไฮด์ และคีโตน

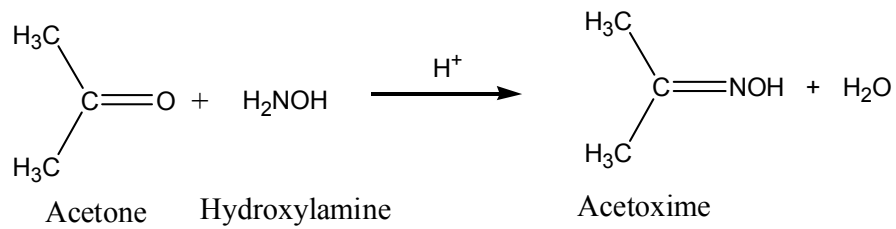
-G	อนุพันธ์ของแอมโมเนีย	ผลผลิต
-OH	NH ₂ OH Hydroxylamine	>C=NOH Oxime
-NH ₂	NH ₂ NH ₂ Hydrazine	>C=NNH ₂ Hydrazone
-NHC ₆ H ₅	NH ₂ -NHC ₆ H ₅ Phenylhydrazine	>C=NNHC ₆ H ₅ Phenyl hydrazone
-NHCONH ₂	 H ₂ NNHCNH ₂ Semicarbazide	 Semicarbazone
	 2,4-Dinitrophenyl hydrazine	 2,4-Dinitrophenyl hydrazone

(ที่มา: Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002 : 716)

ปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคีโตนกับอนุพันธ์ของแอมโมเนียที่สำคัญมีดังนี้

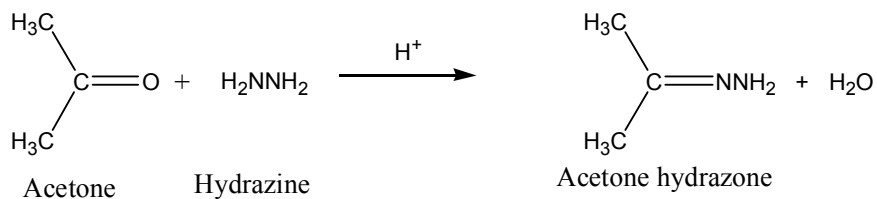
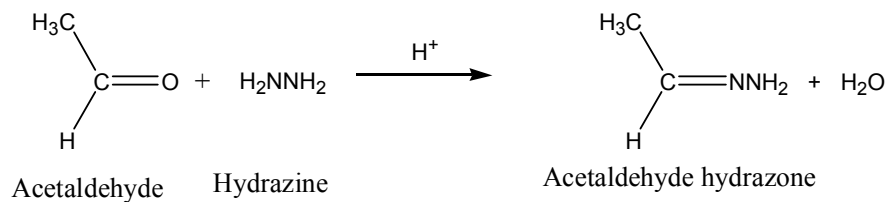
(1) ปฏิกิริยากับไฮดรอกซีลามีน โดยแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซีลามีนได้ออกซาม (Oxime)



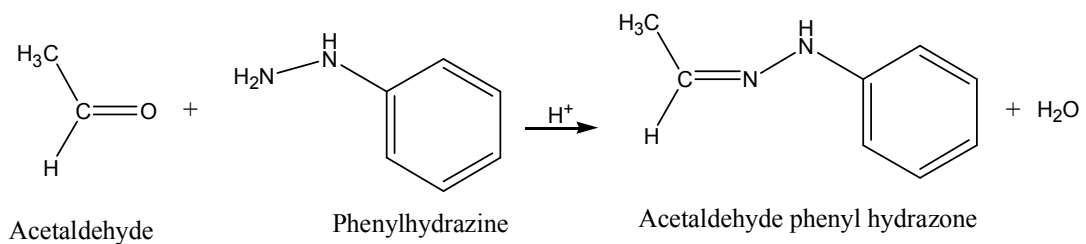


ออกซามสามารถถูกไฮโดรไลซ์กลับไปเป็นแอลดีไฮด์และคีโตนได้โดยทำปฏิกิริยากับกรด และสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นเอมีนเมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะ Na, Mg เป็นต้น

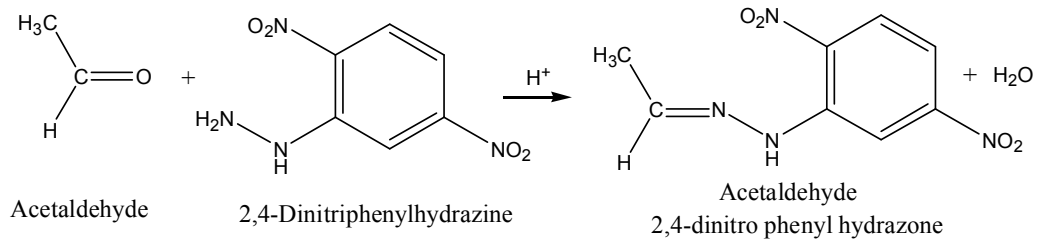
(2) ปฏิกิริยากับไฮดราซีน โดยแอลดีไฮด์และคีโตนทำปฏิกิริยากับไฮดราซีนเกิดเป็นไฮดราโซน (Hydrazone) ดังสมการ



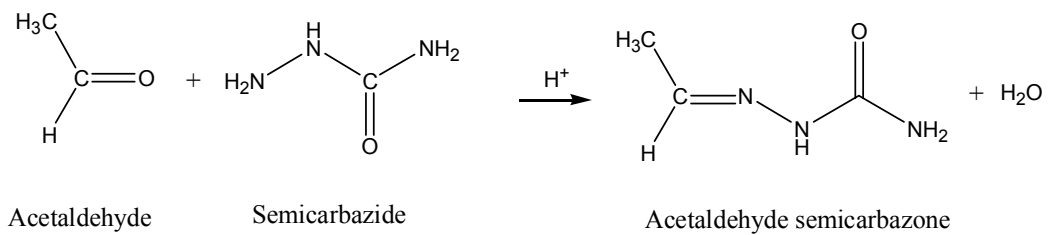
(3) ปฏิกิริยากับฟีนิลไฮดราซีน ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกิริยากับฟีนิลไฮดราซีนเกิดเป็นฟีนิลไฮดราโซน



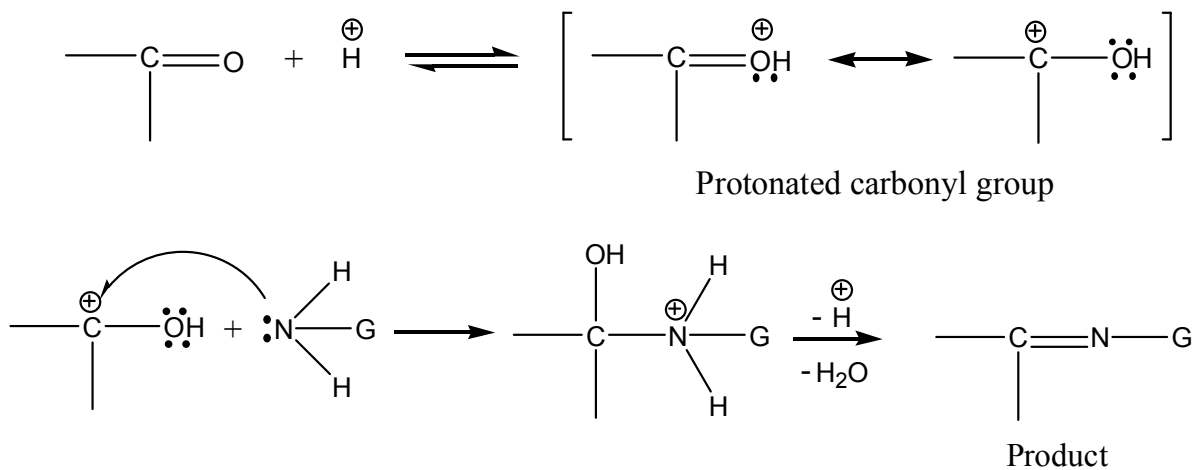
(4) ปฏิกริยากับ 2,4-Dinitrophenylhydrazine ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกริยากับ 2,4-Dinitrophenylhydrazine ซึ่งเป็นที่ทราบกันในชื่อ DNP หรือ Brady's reagent



(5) ปฏิกริยากับเซมิคาร์บาไมด์ ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกริยากับเซมิคาร์บาไมด์ได้เซมิคาร์บาโซน

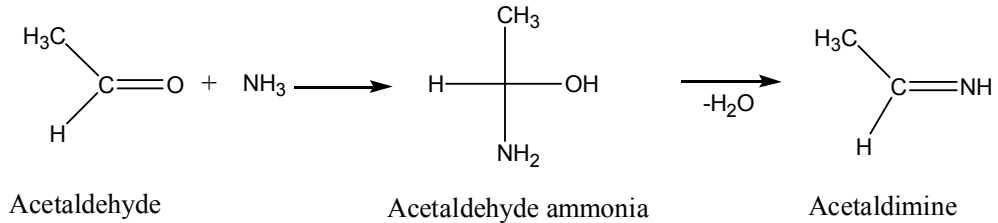


กลไกของปฏิกริยาเป็นดังนี้

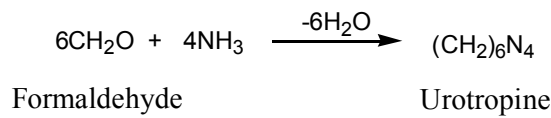


ในตัวอย่างที่เป็นกรด คาร์บอนิลออกซิเจนจะเกิดการเติมโปรตอน ทำให้เกิดเป็นประจุบวกจึงง่ายต่อการเข้าทำปฏิกริยาของนิวคลีโอไฟล์

2) ปฏิกริยากับแอมโมเนีย คล้ายคลึงกับปฏิกิริยาของอนุพันธ์แอมโมเนีย แอลดีไฮด์ (ยกเว้นฟอร์มัลดีไฮด์) และคีโตนจะทำปฏิกิริยาเกิดผลผลิตเป็นอิมีน (Imines)



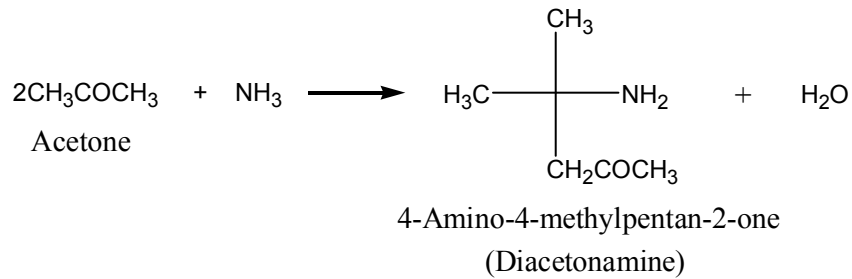
แต่ฟอร์มัลดีไฮด์สามารถทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดผลผลิตเป็นเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (Hexamethylene tetramine, [(CH₂)₆N₄] หรือที่ทราบกันว่า ยูโรโทรปีน (Urotropine) ดังสมการ



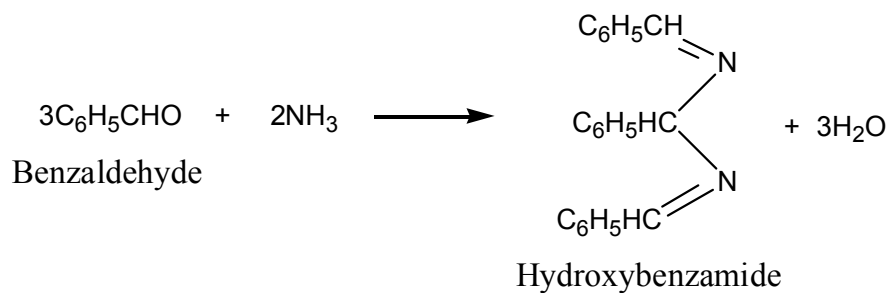
ยูโรโทรปีนใช้เป็นยารักษาโรคติดเชื้อของระบบสืบพันธุ์

ส่วนแอสีโตนทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดผลผลิตเป็นไดแอสีโตนามีน

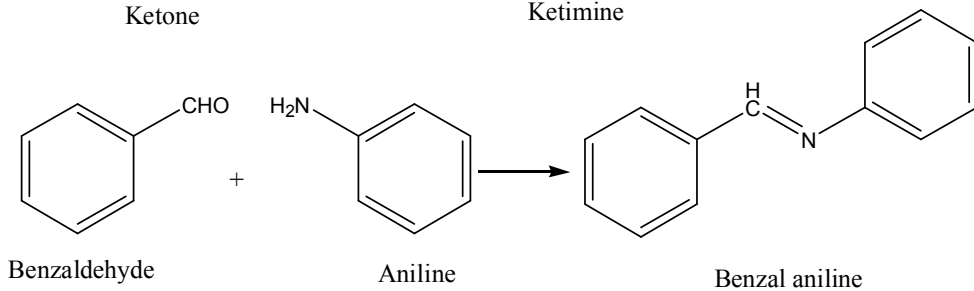
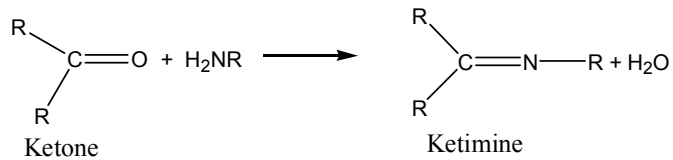
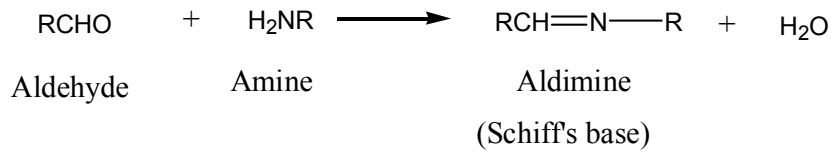
(Diacetonamine)



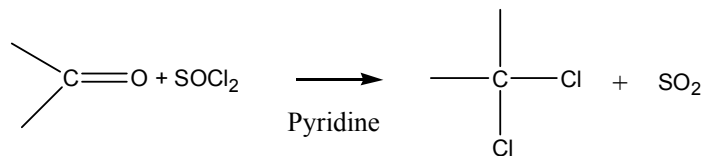
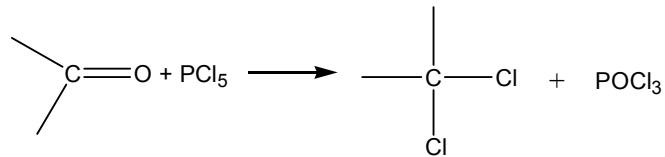
สำหรับเบนซาลดีไฮด์นั้นสามารถทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียได้ผลผลิตเป็นโมเลกุลใหญ่ที่เรียกว่าไฮโดรเบนซามิด (Hydrobenzamide)



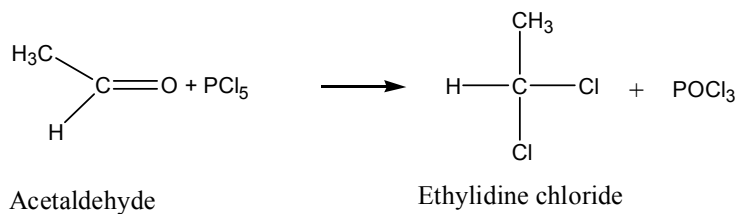
3) ปฏิกริยากับเอมีนปฐมภูมิ แอลดีไฮด์และคีโตนสามารถทำปฏิกิริยากับเอมีนปฐมภูมิเกิดผลผลิตเป็นเบสของชิฟฟ์ (Schiff's base) สารประกอบนี้เรียกว่าอิมีน (Imines)



4) ปฏิกริยากับ PCl_5 หรือ SOCl_2 (Thionyl chloride) แอลดีไฮด์และคีโตนทำปฏิกิริยากับ PCl_5 หรือ SOCl_2 ได้ผลผลิตเป็นเจมินัลไดแฮไลด์ (Geminal dihalide)



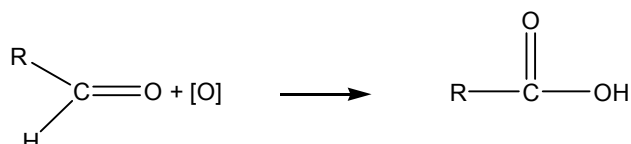
ตัวอย่าง



11.6.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

แบ่งออกเป็นปฏิกิริยาย่อยๆ ดังต่อไปนี้

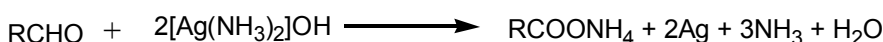
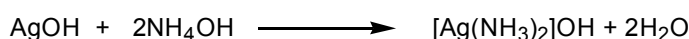
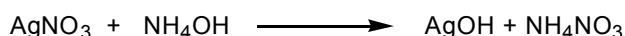
1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลดีไฮด์ โดยสารประกอบแอลดีไฮด์สามารถถูกออกซิไดส์ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับแอลดีไฮด์เริ่มต้น (Parent aldehyde)



การที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากการมีอะตอมไฮโดรเจนอยู่ที่คาร์บอนิลคาร์บอน จึงมีความสะดวกที่จะเปลี่ยนไปเป็นหมู่ -OH โดยไม่มีการแตกของพันธะใดๆ เกิดขึ้น โดยแอลดีไฮด์จะถูกออกซิไดส์ด้วยทั้งตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่น KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ และตัวออกซิไดส์ที่อ่อน เช่น น้ำโบรมีน Ag^+ , Cu^{2+} เป็นต้น ดังนั้นแอลดีไฮด์ก็คือตัวรีดิวซ์ที่แรง โดยมันสามารถรีดิวซ์ได้ทั้ง Tollen's reagent, Fehling solution และ Benedict's solution (ขวัญใจ กนกเมธากุล, 2553: 194-195) ดังนี้

(1) การรีดิวซ์ทอลเลนส์ Tollen's reagent

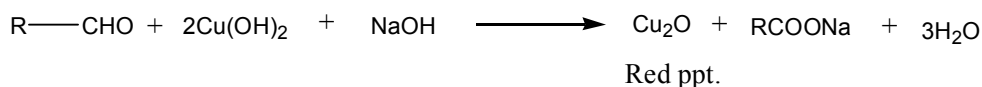
ทอลเลนส์รีเอเจนต์เป็นสารละลายของเงินไนเทรตในแอมโมเนีย เมื่ออุ่นแอลดีไฮด์กับรีเอเจนต์นี้จะเกิดโลหะเงินฉาบที่ข้างหลอดเหมือนกระจกเงา (Silver mirror) เกาะตามภาชนะที่บรรจุ ปฏิกิริยานี้จึงรู้จักกันในชื่อ Silver mirror test สำหรับแอลดีไฮด์ โดยมีขั้นตอนของปฏิกิริยาเป็นดังนี้



Aldehyde

Silver mirror

(2) การรีดิวซ์สารละลายเฟห์ลิงจ์ โดยสารละลายเฟห์ริงคือสารละลายของคอปเปอร์ซัลเฟตในเบส โดยมีโซเดียมโพแทสเซียมทาร์เทต (Rochelle salt) เป็นตัวทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (Complexing agent) เมื่ออุ่นแอลดีไฮด์ในสารละลายนี้จะได้ผลผลิตเป็นตะกอนของคิวพรัสออกไซด์ (Cu_2O)

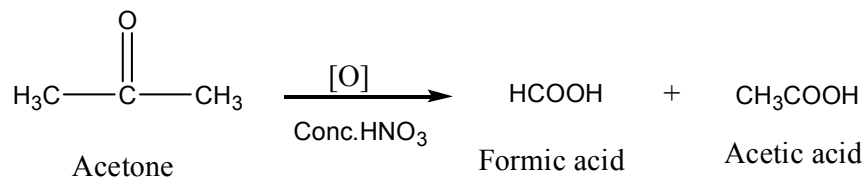


(3) การรีดิวซ์สารละลายเบเนดิกต์ โดยสารละลายเบเนดิกต์คือ สารละลายที่เป็นเบสของคอปเปอร์ซัลเฟตที่มีซิเตรตไอออนเป็นคอมเพล็กซ์เชิงเอเจนต์

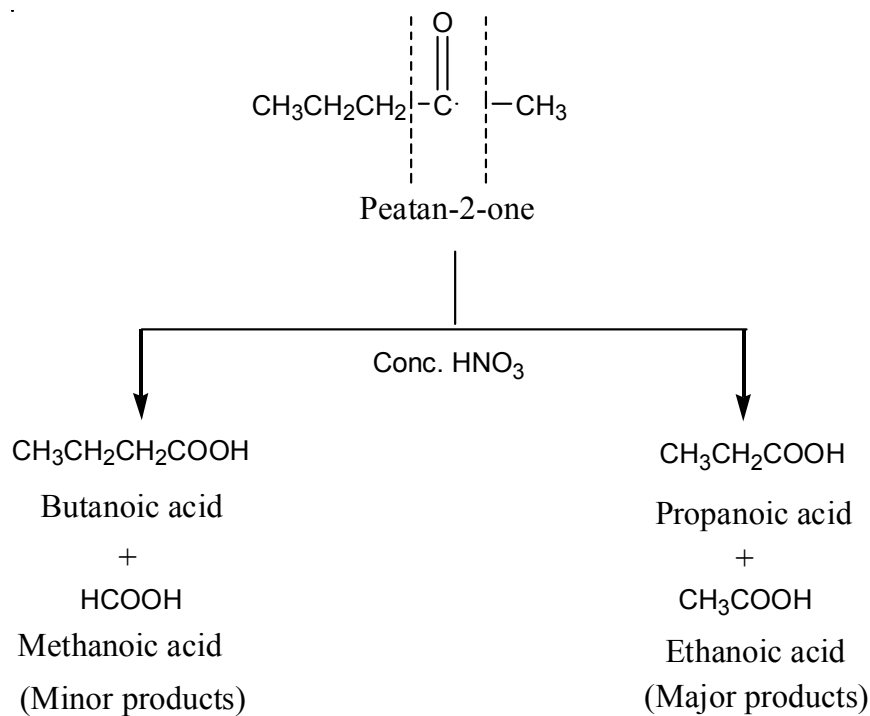


ข้อสังเกต ทั้งสารละลายเฟห์ลิงจ์และเบเนดิกต์ต่างก็เป็นตัวออกซิไดส์ที่อ่อน ดังนั้นจึงสามารถออกซิไดส์ได้เพียงแอลิฟาติกแอลดีไฮด์ แต่ไม่สามารถออกซิไดส์ แอลโรมาติกแอลดีไฮด์ได้ เช่น เบนซาลดีไฮด์

2) การออกซิเดชันของคีโตน โดยคีโตนจะถูกออกซิไดส์ได้ด้วยสภาวะที่มีตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่น ใช้กรดไนตริกเข้มข้น (conc. HNO₃), KMnO₄/H₂SO₄, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ เป็นต้น ซึ่งการออกซิไดส์คีโตนจะเกิดการแตกของพันธะระหว่างคาร์บอนิลคาร์บอนกับ แอลฟา คาร์บอน (α -Carbon) ในส่วนของหมู่คีโต (Keto group) จะได้ผลผลิตผสมของกรดคาร์บอกซิลิก

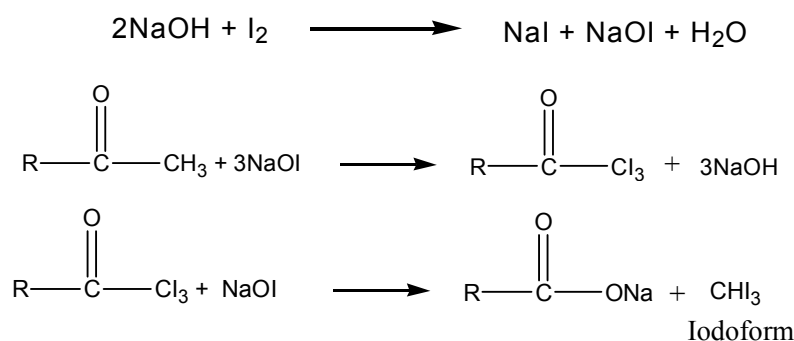


ถ้าใช้คีโตนไม่สมมาตร จุดที่จะเกิดการแตกของพันธะจะอยู่ที่ด้านของหมู่แอลคิลที่มีขนาดเล็ก ซึ่งเรียกว่ากฎของโพพอฟฟ์ (Popoff's rule) Verma, N.K., Khanna, S.K. and Kapila, B., 2002: 721) ดังตัวอย่าง

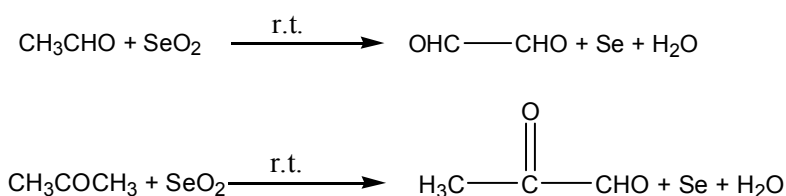


3) ออกซิเดชันด้วยโซเดียมไฮโปไอไดต์ (NaOX) หรือ (X₂-NaOH)

ปฏิกิริยานี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Haloform reaction จะเกิดได้กับแอลดีไฮด์หรือคีโตนหรือเมทิลคีโตน โดยเมื่อให้แอลดีไฮด์หรือคีโตนหรือเมทิลคีโตนทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮโปไอไดต์ (I₂ + aqueous NaOH) จะได้ตะกอนสีเหลืองของสารประกอบในรูปไอโอดอเกิดขึ้น

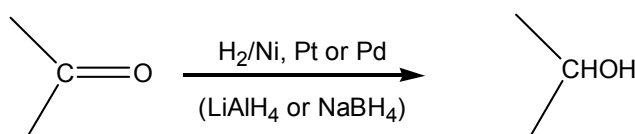


4) การออกซิเดชันด้วย SeO₂ ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนที่มีหมู่เมทิลหรือเมทิลีนอยู่ใกล้ๆ หมู่ >C=O จะเกิดออกซิเดชันที่แอลฟาคาร์บอน (α-Carbon) เกิดเป็นสารประกอบไดคาร์บอนิล

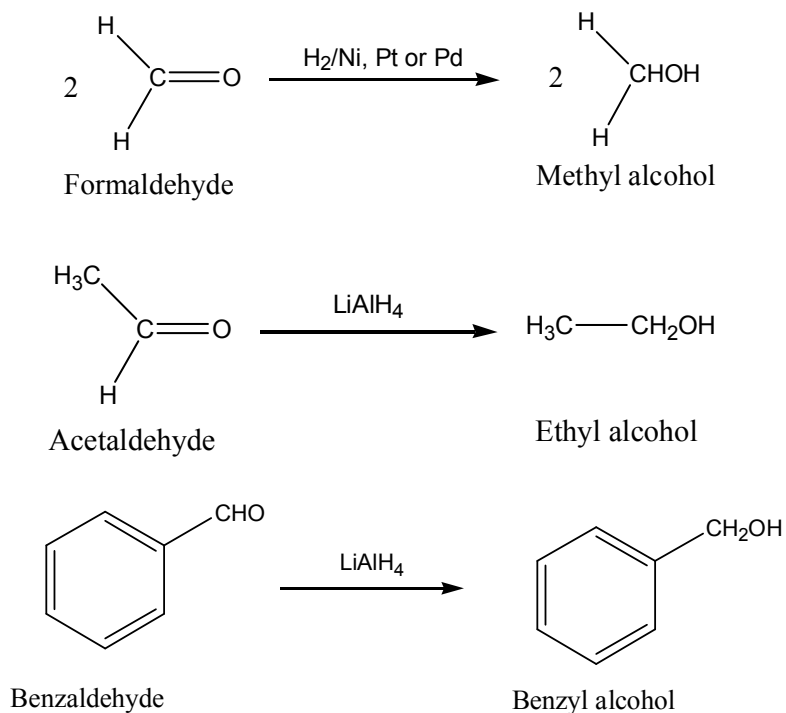


11.6.4 ปฏิกิริยารีดักชันของแอลดีไฮด์และคีโตน ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นสารประกอบอื่นๆ ได้มากมายภายใต้สภาวะที่แตกต่างกันและเมื่อใช้ตัวรีดิวซ์ต่างกัน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

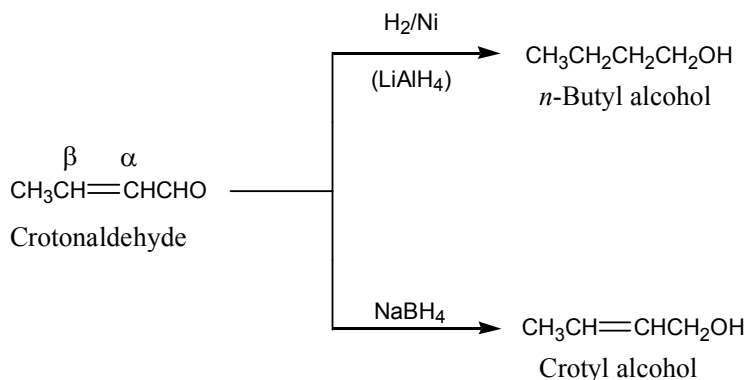
1) การรีดิวซ์ไปเป็นแอลกอฮอล์ โดยแอลดีไฮด์และคีโตน เมื่อใช้ตัวรีดิวซ์ที่อ่อนจะได้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิและทุติยภูมิตามลำดับ



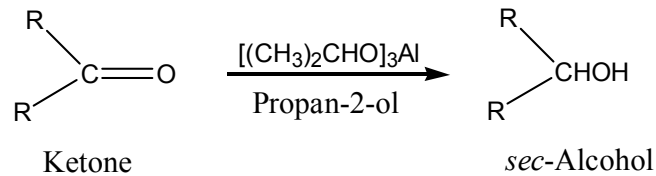
ตัวอย่าง



เนื่องจากลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงกว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ดังนั้นนอกจากมันจะสามารถรีดิวซ์แอลดีไฮด์และคีโตนได้แล้วยังสามารถเอสเทอร์ กรด และไนไตรล์ได้อีกด้วย โดยส่วนของพันธะคู่ (C=C) ของ α, β -Unsaturated ของทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนจะสามารถถูกรีดิวซ์ด้วย LiAlH_4 ซึ่งการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์นั้นจะรีดิวซ์เฉพาะพันธะ C=O แต่ไม่สามารถรีดิวซ์พันธะ C=C

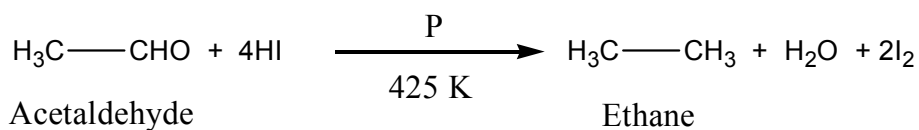
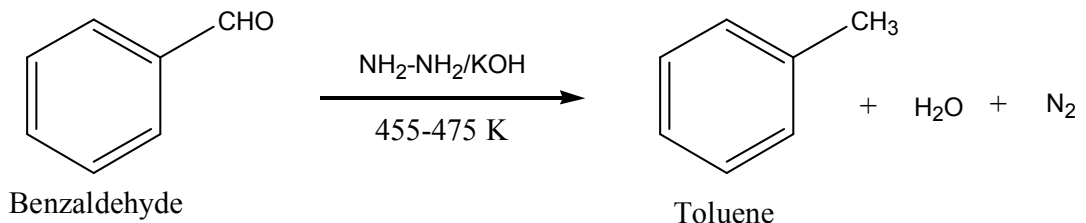
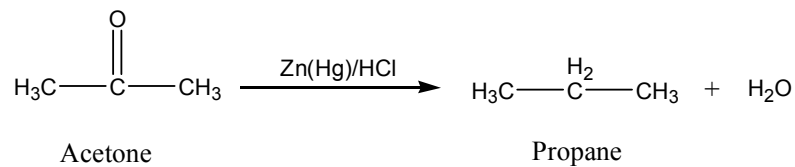


ส่วนคีโตนสามารถถูกรีดิวซ์ด้วย Aluminium isopropoxide ในสารละลายของ Propan-2-ol ดังสมการ

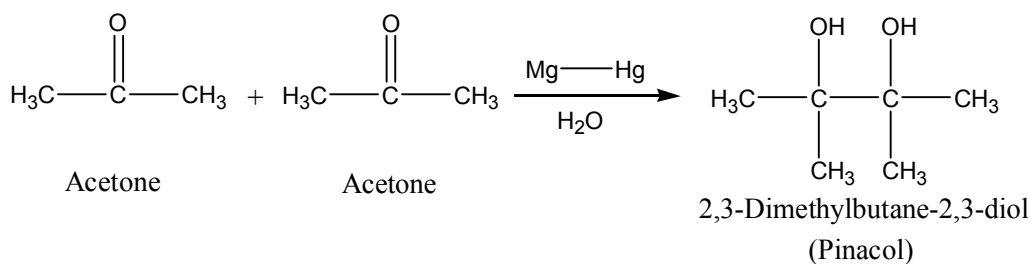


ปฏิกิริยานี้มีชื่อเฉพาะว่า เมียเวน-โพนดอร์ฟ (Meerwein-Ponndorf reduction)

2) การรีดิวซ์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากหมู่คาร์บอนิลถูกรีดิวซ์ไปเป็นหมู่เมทิลีน ($>\text{CH}_2$) จึงได้ผลผลิตเป็นแอลเคนด้วยรีเอเจนต์ต่อไปนี้คือ Zn(Hg)/HCl , $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ (ที่ 455-475 K) และ HI/P ที่ 424 K ตัวอย่างของปฏิกิริยารีดักชันที่ใช้รีเอเจนต์เหล่านี้ มีดังนี้



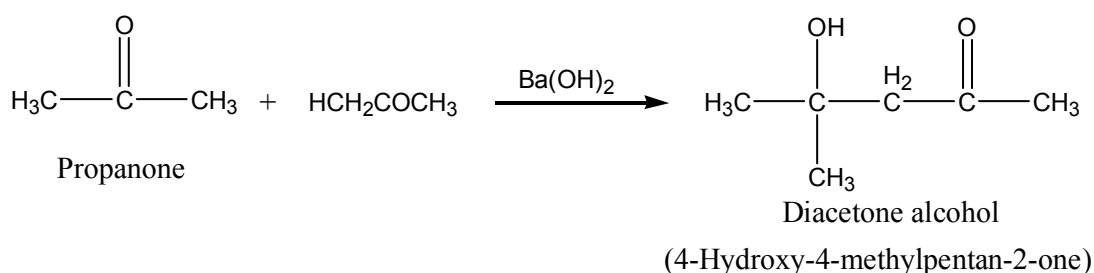
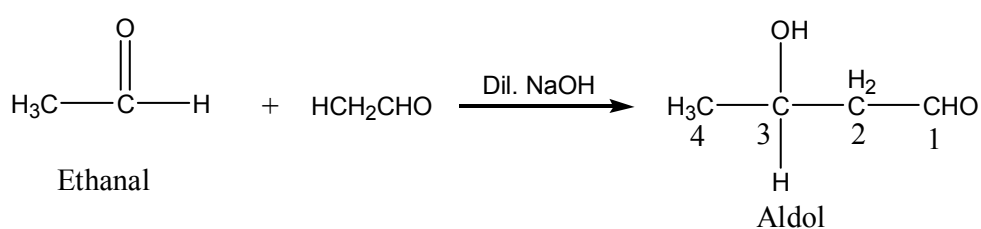
3) การรีดิวซ์ไปเป็นพินาโคล (Pinacol) โดยคีโตนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแมกนีเซียมอะมัลกัมเมื่อน้ำอยู่ด้วยจะได้สารพินาโคล ดังสมการ



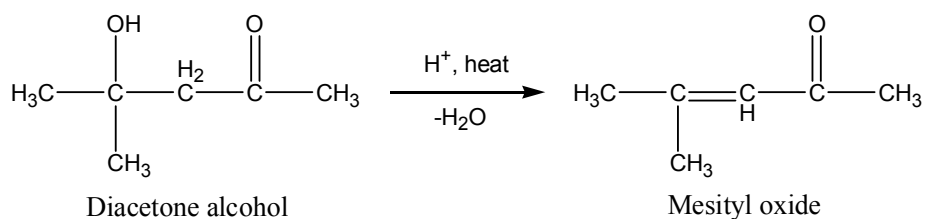
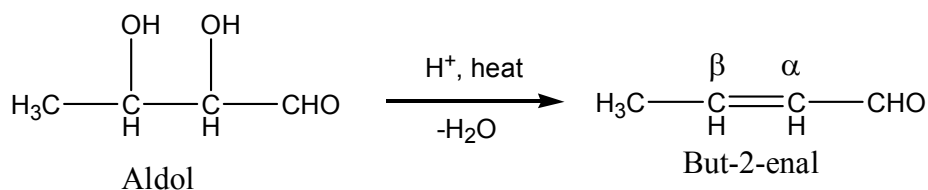
11.6.5 ปฏิกริยากับเบส

ปฏิกริยาที่สำคัญของแอลดีไฮด์และคีโตนกับเบสที่สำคัญมีดังนี้

1) ปฏิกริยาการควบแน่นแอลดอล (Aldol condensation) แอลดีไฮด์หรือคีโตน 2 โมเลกุลที่มี α -Hydrogen อย่างน้อย 1 อะตอม เกิดการควบแน่นในสภาวะที่เป็นเบสเจือจางเกิดเป็นสารประกอบ β -Hydroxyaldehyde หรือ β -Hydroxyketone โดยปฏิกริยาจะเกิดระหว่างคาร์บอนิลคาร์บอนของโมเลกุลหนึ่งกับ α -Hydrogen atom ของอีกโมเลกุลหนึ่ง

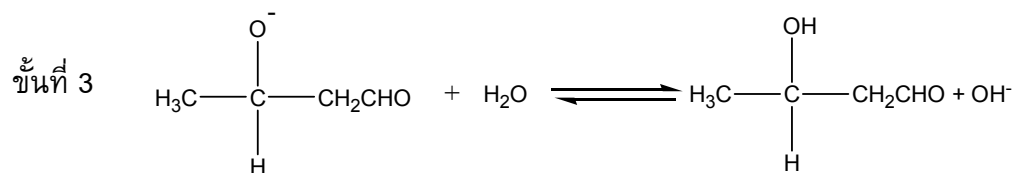
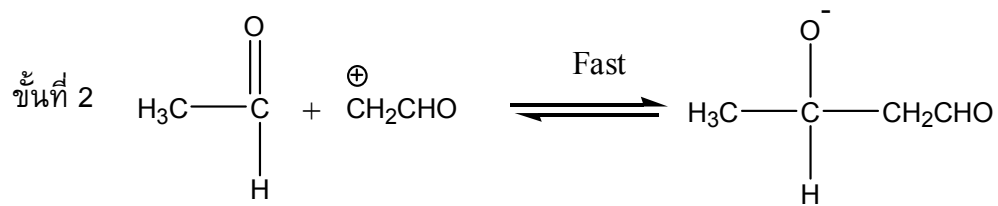
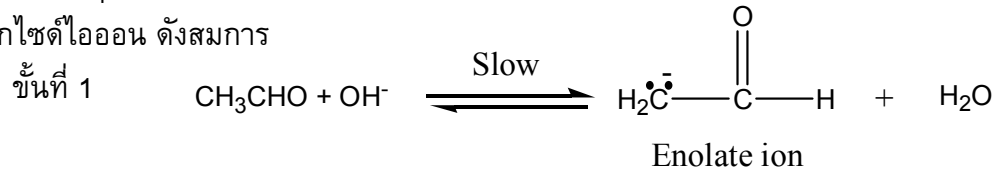


ผลผลิตที่ได้จากปฏิกริยาควบแน่นแอลดอล เมื่อนำมาให้ความร้อนในสภาวะที่มีกรดเจือจางจะเกิดดีไฮเดรชันได้ผลผลิตเป็น α, β -Unsaturated aldehyde หรือ ketone



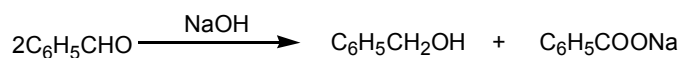
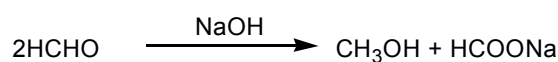
แอลดีไฮด์และคีโตนที่มี α -Hydrogen atom จะเกิดปฏิกริยานี้ ส่วนพวกที่ไม่มี α -Hydrogen atom เช่น HCHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ เป็นต้น จะไม่เกิดปฏิกริยานี้

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาควมแน่นแอลดอล เริ่มจาก OH⁻ ของเบสเข้าดิ่ง α -Hydrogen atom จากแอซีตาลดีไฮด์จะได้เอนเลต ที่ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอซีตาลดีไฮด์โมเลกุลที่สอง ไอออนที่เกิดขึ้นจะดึงโปรตอนจากน้ำเกิดผลผลิตเป็นแอลดอลและไฮดรอกไซด์ไอออน ดังสมการ



2) ปฏิกิริยาของแคนนิซซาโร (Cannizzaro's reaction) แอลดีไฮด์ที่ไม่มี

α -Hydrogen atom เช่น ฟอรัมาลดีไฮด์และเบนซาลดีไฮด์ เมื่อให้ความร้อนในสภาวะที่มีเบสเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ จะได้ผลผลิตผสมของแอลกอฮอล์และเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก ดังสมการ



Benzyl alcohol Sodium benzoate

โดยคีโตนจะไม่เกิดปฏิกิริยานี้

11.7 สรุป

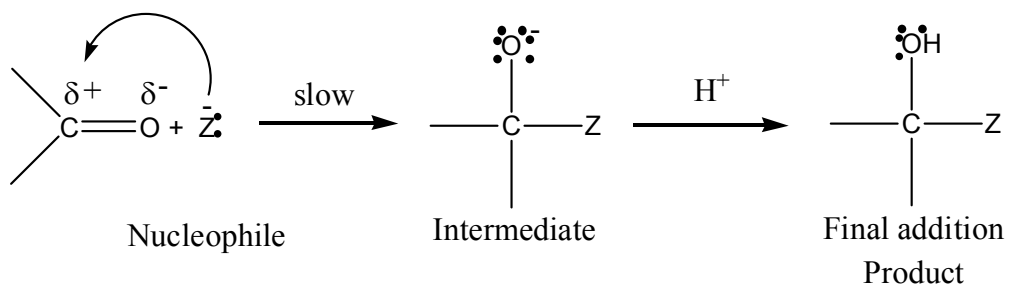
แอลดีไฮด์และคีโตนมีโครงสร้างและสมบัติส่วนใหญ่คล้ายคลึงกันเพราะต่างก็เป็นสารอินทรีย์ที่มีขั้ว แต่ก็มีสมบัติบางประการที่แตกต่างกัน เช่น การเกิดปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์และนิวคลีโอไฟล์ นอกจากนี้แอลดีไฮด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าคีโตน

คีโตนจะมีขั้วมากกว่าแอลดีไฮด์ที่เป็นไอโซเมอร์กัน ทั้งนี้เนื่องจากการผลักรันของอิเล็กตรอนทั้งสองคู่รอบหมู่แอลคิลของคาร์บอนิลคาร์บอน ดังนั้นจุดเดือดของคีโตนจะสูงกว่าของแอลดีไฮด์

แอลดีไฮด์และคีโตนที่มีมวลโมเลกุลต่ำจนถึงพวกที่มีคาร์บอน 4 อะตอมจะละลายในน้ำได้ เนื่องจากสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ แต่การละลายจะลดลงเมื่อขนาดของหมู่แอลคิลเพิ่มขึ้น เพราะส่วนที่ไม่มีขั้วของโมเลกุลเพิ่มขึ้น แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์

ทั้งแอลดีไฮด์และคีโตนสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นหลายชนิดและใช้ปฏิกิริยาแตกต่างกัน เช่น การเตรียมแอลดีไฮด์ทำได้โดยการออกซิไดส์แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ และรีเอเจนต์ที่ดีที่สุดในการเปลี่ยนแอลกอฮอล์เป็นแอลดีไฮด์คือ Collin' reagent (Chromium trioxide-pyridine complex) รีเอเจนต์นี้ยังสามารถใช้ตรวจสอบการออกซิเดชันของแอลดีไฮด์ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิกได้อีกด้วย ส่วนการเตรียมคีโตนสามารถเตรียมได้จากตัวออกซิไดส์เหมือนกัน แต่ใช้แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohols) ซึ่งแอลกอฮอล์ทุติยภูมิจะถูกเปลี่ยนไปเป็นคีโตนได้ดีด้วยปฏิกิริยาที่เรียกว่า Oppenauer oxidation ซึ่งปฏิกิริยานี้ทำได้โดยการนำแอลกอฮอล์ทุติยภูมิมาทำปฏิกิริยากับ Aluminium tert-butoxide ที่มีแะซีโตนมากเกินไป นอกจากนั้นแอลดีไฮด์ยังสามารถเตรียมได้จากให้แอซิดคลอไรด์ทำปฏิกิริยากับ H₂ โดยมีแพลเลเดียมเป็นตัวเร่ง หรือใช้ปฏิกิริยาที่เรียกว่า Rosenmund' reaction นอกจากนั้นยังสามารถเตรียมได้จากกรดไขมัน แอลไคน์ หรือออกซิไดส์แอลคีน เป็นต้น

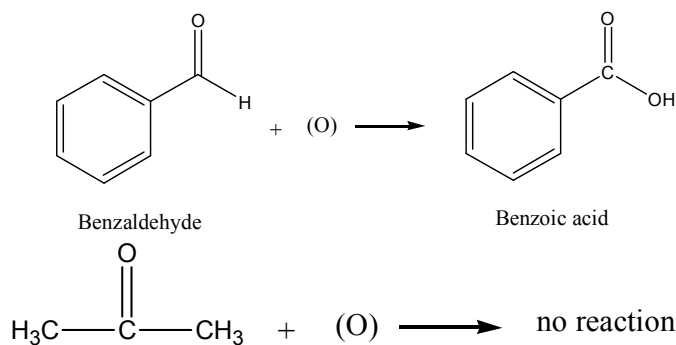
แอลดีไฮด์และคีโตนมีหมู่คาร์บอนิลเหมือนกัน จึงเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่คล้ายคลึงกัน เช่น ปฏิกิริยาการเติมนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic addition reaction) โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์และคีโตนจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับการมีหมู่คาร์บอนิล ซึ่งอะตอมของออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (EN) จะดึงหมอกอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเองได้มาก ทำให้ออกซิเจนมีประจุลบบางส่วน (δ^-) ในขณะที่อะตอมคาร์บอนจะมีประจุบวกบางส่วน (δ^+) ทำให้นิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่มีประจุเป็นบวกของคาร์บอนนี้ ถือเป็นจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา แล้วเกิดสารมัธยันตร์ที่มีประจุลบ (Intermediate anion) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ H⁺ หรือไอออนบวกอื่นๆ แล้วได้ผลผลิตเกิดขึ้น โดยมีปฏิกิริยาทั่วไปเป็นดังนี้



ปฏิกิริยาที่สำคัญของแอลดีไฮด์และคีโตน เช่น 1) ปฏิกิริยาการเติมที่พันธะ C=O

- 2) ปฏิกิริยาการแทนที่คาร์บอนิลออกซิเจนอะตอม 3) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน 4) ปฏิกิริยารีดักชัน
5) ปฏิกิริยากับเบส เป็นต้น

ปฏิกิริยาที่มีความสำคัญมากปฏิกิริยาหนึ่งคือปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยแอลดีไฮด์จะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายซึ่งต่างจากคีโตน เพราะฉะนั้นการเลือกใช้ตัวออกซิไดส์ที่เหมาะสม เช่น ทอลูเอินส์ หรือสารละลายเพห์ลิงจ์ จะสามารถใช้จำแนกแอลดีไฮด์และคีโตนได้

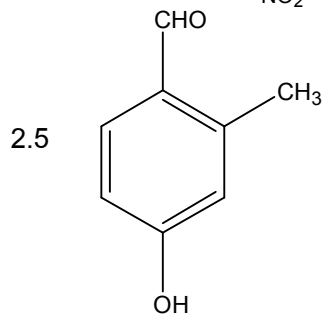
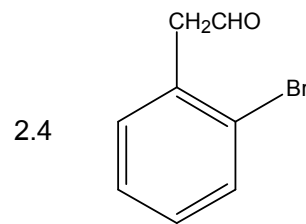
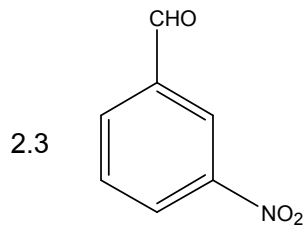
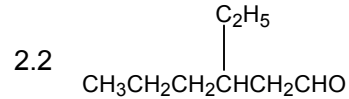
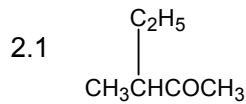


แบบฝึกหัดท้ายบท

1. จงเรียงลำดับการเพิ่มขึ้นของจุดเดือดของสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้

Propanone, Propanal, Propane และ 1-Propanol

2. จงเรียกชื่อ IUPAC ของสารต่อไปนี้



3. จงเขียนสูตรของสารที่กำหนดให้ต่อไปนี้

3.1 Benzaldehyde

3.2 Acetone

3.3 Benzophenone

3.4 Ethyl methyl ketone

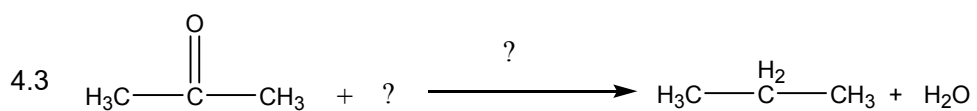
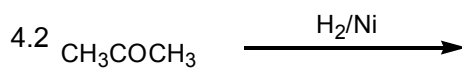
3.5 Acetaldehyde

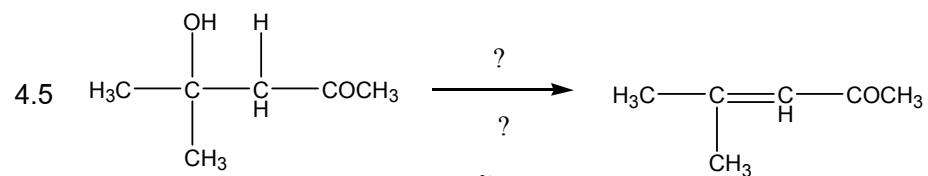
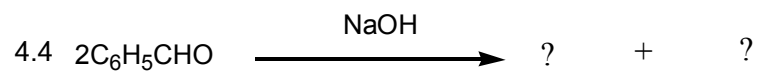
3.6 Butanal

3.7 Cyclohexanal

3.8 Benzophenyl ketone

4. จงเติมสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์





5. จงอธิบายลักษณะของปฏิกิริยาที่สำคัญต่อไปนี้

5.1 Cannizzaro's reaction

5.2 Aldol condensation

5.4 Meerwein-Ponndorf reduction

5.4 Schiff's base

เอกสารอ้างอิง

- ขวัญใจ กนกเมธากุล. **เคมีอินทรีย์เบื้องต้น**. โครงการผลิตตำรา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น, 2553.
- ประเสริฐ ศรีไพโรจน์. **เคมีอินทรีย์พื้นฐาน เล่ม 2**, หจก.เอ.ซี.ที. การพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2552.
- สมพงษ์ จันทรโพธิ์ศรี, **เคมีอินทรีย์ เล่ม 1**, พิมพ์ครั้งแรก, บริษัทวิทยพัฒน์จำกัด, กรุงเทพฯ, 2553.
- สุนันทา วิบูลย์จันทร์, **เคมีอินทรีย์**, พิมพ์ครั้งที่ 9, โครงการเอกสารวิชาการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล, กรุงเทพฯ, 2548.
- Bettelheim, Frederick, Brown, William H., and March, Jerry, **Introduction to General, Organic and Biochemistry**, 7th Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Victoria, Australia 2004.
- Carey, Francis A., **Organic Chemistry**, Fifth edition, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2003.
- Verma,N.K., Khanna,S.K. and Kapila, B., **Comprehensive Chemistry**, 12th, Laxmi Publications (P) Ltd., New Delhi, 2002.