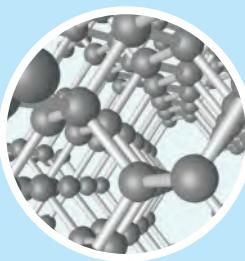
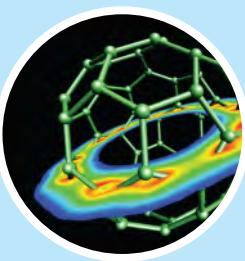


เคมีอินทรีย์ขั้นสูง

2

Advanced Organic Chemistry II

(ภาค 2)



- การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่
- ปฏิกิริยาเลือกสเทอโริโอลสารประกอบบวง
- การเลือกไดออกสเตอโริโอลโซเมอร์
- ปฏิกิริยาเพริไซคลิก : การสร้างวงแบบเติม
ปฏิกิริยาเพริไซคลิก : ซิกมาໂගรปิกและອิลิกໂගรปิก
- ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่
- ปฏิกิริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน
- ปฏิกิริยาแรดติดคัล
- การสังเคราะห์และปฏิกิริยาการบีบ
- เอเทอโรไซเคิลอิมม์ตัวและสเทอโริโอลิลิกกรอนิกส์
- แอกโรมแมติกเอเทอโรไซเคิล



ดวงกมลพับลิชชิ่ง
นำเสนอบนเน็ตเวิร์ก มีคุณค่า

รองศาสตราจารย์ ดร.วิภาดา พุ่มพิมล ปร.ด. (อินทรีย์เคมี)

เคมีอินทรีย์บีนสูง 2

(ภาค 2)

รองศาสตราจารย์ ดร. วิลาศ พุ่มพินล

ปร.ต. (อินทรีย์เคมี)

คำนำสำนักพิมพ์

หนังสือเคมีอินทรีย์ชั้นสูง 2 (ภาค 2) เป็นหนังสือที่อาจารย์ผู้สอนได้เขียนขึ้นมาเพื่อนักศึกษาที่เรียนวิชาเคมี และได้ทราบปัญหาความไม่เข้าใจของนักศึกษา แล้วได้มาระบายนเป็นตัวอักษร เพื่อให้ผู้เรียนเข้าใจง่ายขึ้น อาจารย์คิดกลไกการนำเสนอแบบใหม่ เพื่อให้เข้าใจได้ง่ายและไม่เบื่อที่จะเรียน เนื้อหาครอบคลุมผู้เรียนหรือเพื่อผู้ที่จะนำไปใช้ในการประกอบอาชีพ หรือนำไปใช้งานเพื่อประโยชน์แก่ตนเอง และผู้ที่อยู่ในสังคม มีการอธิบายความหมายของสูตรต่างๆ และความหมายของสารเคมีไว้อย่างละเอียดถี่ถ้วน

หนังสือเล่มนี้สามารถนำไปประกอบการเรียนการสอนในชั้นปริญญาตรี ปริญญาโท หรือห่านที่สอนวิชานี้ หากหนังสือเล่มนี้พิมพ์ตกตัวการันตีไม่ถูกต้อง ช่วยแจ้งสำนักพิมพ์ เพื่อเป็นวิทยาทานต่อไป และขออนุรับในความบกพร่อง จะนำมาแก้ไขปรับปรุงต่อไป

ด้วยความประณานดี
สำนักพิมพ์ดวงกมลพับลิชชิ่ง

คำนำ

หนังสือเคมีอินทรีย์ขั้นสูงใช้เป็นหลักในการศึกษาของนักศึกษา แขนงเคมีของทุกระดับ เนื้อหาทั้งหมดประกอบด้วย 24 บท ครอบคลุมคำศัพท์นิยมรายวิชา ซึ่งในภาค (1) ผู้เขียนได้นำเสนอเนื้อหาของเคมีอินทรีย์แนวใหม่โดยเน้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ที่เกี่ยวข้อง เช่น ปฏิกิริยาการกำจัดเกิดขึ้นกับแอลกิลไฮด์ สารประกอบแอลกิโนเจิดปฏิกิริยาการเติมอิเล็กโทรไฟล์ บทบาทของอินดอล และอินอลेटเป็นปฏิกิริยาของสารประกอบคิโทนหรือคิโทนสังขุค แม้กระนั้นในการเกิดปฏิกิริยา นั้นยังได้กล่าวถึงการเลือกทางเคมีและการป้องกันหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญไว้ ปฏิกิริยาทั้งหลายที่กล่าวถึง ผู้เขียนจะแทรกตัวอย่างการสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่จำเป็น ซึ่งนำໄไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทุกด้าน พร้อมนี้ยังวางแผนการสังเคราะห์ที่เรียกว่าการวิเคราะห์การสังเคราะห์แบบย้อนกลับไว้ด้วย สำหรับภาค (2) จะได้กล่าวถึงเนื้อหาที่เกี่ยวกับสเตรอริโอะเคมีนั้น ได้แก่กล่าวถึงการควบคุมสเตรอริโอของพันธะ การเลือกสเตรอริโอของสารประกอบวง และการเลือกได้ออกได้ออกสเตรอริโอ ไอโซเมอร์ไว้ในส่วนของปฏิกิริยานอน-ไอออนิก ที่ใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง เช่น ปฏิกิริยาเดลส์-อเลดอร์ และปฏิกิริยาซิกมาโทรปิกและ อิเล็กโทร ไฮคลิก ปฏิกิริยาทั้ง 2 มีความสำคัญในการสังเคราะห์ยาரักษาโรคและใช้ประโยชน์อื่นๆ ปฏิกิริยา การจัดตัวใหม่และการแตกเป็นชิ้นส่วนได้สะท้อนให้เห็นถึงการสร้างเสถียรภาพของสารมัชยันตร์ในขณะเกิดปฏิกิริยาซึ่งสิ่งนี้ทำให้เกิดสารอื่นๆ ที่ไม่คาดคิดไว้ทั้งยังทำให้ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ชัดเจน อีกด้วย ผู้เขียนยังได้กล่าวถึงสารมัชยันตร์แรคิติกและการบีบนำมาสังเคราะห์สารอินทรีย์ได้มาก many เพราะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ท้ายที่สุดได้กล่าวถึงสารประกอบแօโรแมติกไซเทอโรไฮคลิกไว้ทั้งรูปแบบการสังเคราะห์ การเกิดปฏิกิริยา ผลของสเตรอริโออิเล็กทรอนิกส์ จึงทำให้มีการระบุไว้ชัดเจน ว่าสารกุญแจนี้นำไปใช้เป็นยารักษาโรคด้วยทางหนึ่งและสารเหล่านี้ยังเป็นองค์ประกอบทางชีวเคมีของสิ่งมีชีวิตที่สำคัญ

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อนักศึกษาและผู้สนใจไม่นักก็น้อย พร้อมกันนี้ยังสามารถนำความรู้ไปใช้เสริมสร้างความรู้ที่เกี่ยวข้องกับรายวิชาอื่นด้วยเช่นกัน ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ผู้สอนทุกท่านที่ได้ประสิทิชิประสาทวิชาเคมีที่ผู้เขียนรักและได้นำมาใช้ให้เกิดประโยชน์แก่ประเทศไทยทั้งในด้านการเรียนการสอนและงานวิจัย

รองศาสตราจารย์ วิลาศ พุ่มพิมล

สารบัญ

	หน้า
คำนำ	(3)
สารบัญรูป	(14)
สารบัญตาราง	(14)
บทที่ 13 การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่	1
ความสำคัญในการควบคุมพันธะคู่	1
ปฏิกริยาการกำจัดออก : ควบคุมการเลือกไม่ได้	2
- การเกิดซีส-แอลคีน : วงสามชิก 3 ถึง 7 อะตอม	3
- เสถียรภาพของแอลคีน : สมดุลแบบอุณหพลศาสตร์	4
- พันธะคู่ที่ไม่สัมყुกับหมู่สารบอนนิล	5
- การเปลี่ยน Z-ไอโซเมอร์เป็น E-ไอโซเมอร์ด้วยแสง	6
- สเตอริโอลีอิกในปฏิกริยาการกำจัด : การเตรียม E-แอลคีน	7
ปฏิกริยาจูเลีย-โอลิฟินชัน : การสร้างแอลคีนเฉพาะบริเวณ	8
- ปฏิกริยาจูเลีย-โอลิฟินชัน : การเลือกสเตอริโอลีอิก	8
สเตอริโอลิจามเพาช์ของการกำจัดออก : ไอโซเมอร์แอลคีนบริสุทธิ์	9
ปฏิกริยาพิทติก	11
- สเตอริโอลีอิกของปฏิกริยาพิทติก	11
- การเลือกสเตอริโอลิจามเพาช์ Z	12
- การเลือกสเตอริโอลิจามเพาช์ E	13
การเลือกสเตอริโอลีอิกในการเติมของแอลไคน์	15
- การใช้ตัวเร่งลินด์ลาร์	15
- การใช้โลหะโซเดียม/แอมโมเนียมไฮยาลู	15
- ปฏิกริยาการเติมแอลไคน์ด้วยนิวคลีโอไฟล์	16
สรุป	17
คำนำท้ายบท	18
บทที่ 14 ปฏิกริยาเลือกสเตอริโอลีอิกสารประกอบวง	21
ปฏิกริยาของวงเล็ก	22
- วงสามชิก 4 อะตอม	22
- วงสามชิก 5 อะตอม	23

การควบคุมสเตอริโอของวงสามาชิก 6 อะตอม	26
ปฏิกริยาการเลือกสเตอริโอของวงสามาชิก 6 อะตอม	27
การชนแบบแกนของวงสามาชิก 6 อะตอม ไม่มีอิ่มตัว	28
การควบคุมโครงรูปของ การเกิดวงสามาชิก 6 อะตอม	31
สเตอริโอเคมีของสารประกอบในไซคลิก	32
- การรักษาสเตอริโอเคมีของโครงสร้างแบบสะพานเชื่อม	33
สารประกอบในไซคลิกแบบวงหลอมติดกัน	34
- วงหลอมติดกันแบบทรงส์	34
- วงหลอมติดกันแบบชีส	35
- ชีส-เดคาลิน	39
สารประกอบแบบเกลี่ย	41
ปฏิกริยากับสารมัธยันตร์ไซคลิกหรือสถานะเปลี่ยนแปลงไซคลิก	42
- หมู่ฟังก์ชันเชือกล่าม	42
- หมู่ฟังก์ชันเชือกล่ามซัลเฟอร์	46
- สถานะเปลี่ยนแปลงไซคลิก : กรณีกลับการเลือกสเตอริโอ	47
สรุป	49
คำถามท้ายบท	50
บทที่ 15 การเลือกไดออกสเตอริโอโซเมอร์	53
การเตรียมไดออกสเตอริโอโซเมอร์เดียว	53
ปฏิกริยาเลือกสเตอริโอ	55
การสนับสนุนให้เกิดไคแรล	56
ปฏิกริยาของหมู่คาร์บอนิล	58
- โครงรูปของไคแรลแอลเดที	58
- สารผลิตภัณฑ์จากโครงรูปที่ว่องไว	59
- ผลของอะตอมที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบ	60
กีเลชัน	62
ปฏิกริยาการเลือกสเตอริโอของแอลกีน	63
- ตัวแบบของ	64
- ปฏิกริยาเลือกอีโพกซิเดชัน	64
- ปฏิกริยาเลือกอีนอลेटแอลกิลเลชัน	66
การเลือกสเตอริโอเคมีของปฏิกริยาแอลดอล	66
- ปฏิกริยาแอลดอล : โครงรูปสถานะเปลี่ยนแปลง	68
- การเลือกสเตอริโอของอีนอลเจชัน	68
- การเลือกสเตอริโอของอีสเทอร์แอลดอล	69

สรุป	71
คำ ama ท้ายบท	72
บทที่ 16 ปฏิกิริยาเพรไซคลิก 1 : การสร้างวงศ์แบบเติม	75
ชนิดของปฏิกิริยา	75
ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์: รายละเอียดทั่วไป	77
- ไดอิน	77
- ไดอีโนไฟล์	78
- สารผลิตภัณฑ์	79
- สเตอริโอะเคมี	79
- สเตอริโอะเคมีของไดอิน	80
- กนู endo ของ ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	82
ออร์บิทัลส่วนหน้า	84
- ไดเมอไรเซชันของไดอิน	85
ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ : รายละเอียดมากขึ้น	86
- ออร์บิทัลสำหรับกนู endo ในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	86
- ตัวทำละลายในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	87
- ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ภายใน โนเมเลกุล	88
การเลือกบริเวณในปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	89
- การใช้กรดลิวอิสเร่งปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	92
- การเลือกบริเวณของปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์ภายใน	92
กนูของวูดวาร์ด-ซอฟแมน : การอธิบายปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	92
การดักจับสารมัธยัณฑ์โดยใช้ปฏิกิริยาดีลส์-เอลเดอร์	94
ปฏิกิริยาการสร้างวงศ์แบบเติมอื่นๆ	95
- ปฏิกิริยาเอลเดอร์ “อิน”	95
โพโตเคนี [2+2] : ปฏิกิริยาการสร้างวงศ์แบบเติม	98
ปฏิกิริยาการสร้างวงศ์แบบ [2+2] : ใช้ความร้อนเร่ง	100
- คิทิน [2+2] : ปฏิกิริยาการสร้างวงศ์แบบเติม	101
- การคืนหาสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮโคลบิวเทน	102
- การสังเคราะห์บีต้า-แลกแทนด้วยปฏิกิริยา [2+2]	102
การเตรียมวงสามาชิก 5 อะตอน : 1,3-ไดโพลาร์	104
- ปฏิกิริยา 1,3-ไดโพลาร์แบบเส้นตรง	105
ปฏิกิริยาสร้างวงศ์แบบเติมของօอสเมียมเททรออกไซด์กับเอลคีน	108
- OsO ₄ : ปฏิกิริยาชนิ ไอดรอกซิเลชัน	108
- ปฏิกิริยาการสร้างวงศ์แบบเติมที่ทำลายพันธะ : โอโซโนไอลซีส	109

สรุป	111
คำถ้าท้ายบท	111
บทที่ 17 ปฏิกริยาเพริไซคลิก 2 : ซิกมาไทรปิกและอิเล็กโโทรไซคลิก	115
การจัดตัวใหม่แบบซิกมาไทรปิก	115
- การจัดตัวใหม่แบบไคเซน	115
- การจัดตัวใหม่แบบไคเซน : สารจำพวกแอลิเฟติก	116
- สเตอโริโคมีของแอลกีนในการจัดตัวใหม่แบบไคเซน	116
- การสังเคราะห์หมู่คาร์บอนิล ไม่อิมตัว	117
การอธิบายบทบาทของปรับทัลของปฏิกริยา [3,3]-ซิกมาไทรปิก	118
ทิศทางของการจัดตัวใหม่ [3,3]-ซิกมาไทรปิก	119
- การจัดตัวใหม่แบบโคลป : การสร้างหมู่คาร์บอนิล	120
- การสังเคราะห์ชิตรัลในอุตสาหกรรม	121
- การประยุกต์ใช้การจัดตัวใหม่ [3,3]-ซิกมาไทรปิกกับชาตุอื่น	122
การจัดตัวใหม่แบบ [2,3]-ซิกมาไทรปิก	124
- บทบาทของชัลเฟอร์ใน[3,3]-ซิกมาไทรปิก	125
การเคลื่อนไฮโครเจนแบบ[1,5]-ซิกมาไทรปิก	126
- การเคลื่อน[1,5]H ซิกมาไทรปิก : พฤติกรรมของออร์บิทัล	127
- ไฟโตเคมี[1,n]H ซิกมาไทรปิก	128
ปฏิกริยาอิเล็กโโทรไซคลิก	129
- กฎของปฏิกริยาอิเล็กโโทรไซคลิก	130
- การหมุนแบบ conrotatory และ disrotatory	132
- ปฏิกริยาอิเล็กโโทรไซคลิกในธรรมชาติ	133
- ปฏิกริยาไฟโตเคมีอิเล็กโโทรไซคลิก	134
- แคตไออ่อนและแอนไฮอ่อน	135
- การเปิดวงขนาดเล็กโดยอิเล็กโโทรไซคลิก	136
- สเตอโริโคอมีของอะซิริดีนเมื่อแตกวง	137
- การสังเคราะห์ฟิโตริโนนแมลงสาบ	138
สรุป	139
คำถ้าท้ายบท	140
บทที่ 18 ปฏิกริยาการจัดตัวใหม่	143
หมู่ข้างเคียง : การเร่งปฏิกริยาการแทนที่	143
- การมีส่วนร่วมของหมู่ข้างเคียง : การบ่งชี้สเตอโริโคอมี	144
- บทบาทของหมู่ข้างเคียงกับโครงแบบปกติ	145

- หมู่ข้างเคียงอื่นที่มีส่วนร่วม	146
- หมู่ข้างเคียงที่ไม่มีอิเล็กตรอนคูโอดเดี่ยว	147
- หมู่แอริล	147
- ผลการมีส่วนร่วมของหมู่ข้างเคียงต่อสเตอริโวเคมีมากกว่าหนึ่ง	147
การจัดตัวใหม่เกิดได้อย่างไร	149
- การจัดตัวใหม่แบบเพน'	150
- ผลของนิวคลีโอไฟล์ต่อการจัดตัวใหม่	150
- การจัดตัวใหม่แบบการเคลื่อนหมู่แอลกิล	151
- ความว่องไวของการจัดตัวใหม่แบบที่มีการโน้มแคดท์อ่อน	152
- การจัดตัวใหม่แบบแวกเนอร์-เมียร์เวน'	154
การจัดตัวใหม่แบบขยายง	155
การจัดตัวใหม่แบบพินาคอล	156
- การจัดตัวใหม่ของอีพอกไซด์	157
- หมู่เคลื่อนที่ในการจัดตัวใหม่แบบพินาคอล	157
- การจัดตัวใหม่แบบกึงพินาคอล	158
- การจัดตัวใหม่แบบกึงพินาคอลของเกลือไดเออโซเนียม	159
การจัดตัวใหม่ของไคอีโนน-ฟีโนล	160
การจัดตัวใหม่ในสังเคราะห์กรดเบนซิลิก	161
การจัดตัวใหม่แบบฟ้าโวร์สกี	161
ปฏิกริยาเบเยอร์-วิลลิเกอร์ : การเคลื่อนไปที่ออกซิเจน	163
- หมู่เคลื่อนที่ในปฏิกริยาเบเยอร์-วิลลิเกอร์	164
- ปฏิกริยาแห่งขันอีพอกซิเดชันกับเบเยอร์-วิลลิเกอร์	165
- หมู่เคลื่อนที่ : เสถียรภาพของสารมัธยันตร์	166
- หมู่เคลื่อนที่ : ผลของสเตอริโวเคมีต่อปฏิกริยา	167
การจัดตัวใหม่แบบเบคแม่น	169
- หมู่เคลื่อนที่ในปฏิกริยาเบคแม่น	169
- การแตกออกเป็นชิ้นส่วนแบบเบคแม่น	170
สรุป	171
คำถามท้ายบท	172
บทที่ 19 ปฏิกริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน	175
ข้อพันธะ C—C กับการแตกเป็นชิ้นส่วน	175
- การแตกเป็นชิ้นส่วนต้องมีหมู่ผลักและดึงอิเล็กตรอน	176
สเตอริโวเคมีกับการควบคุมการแตกเป็นชิ้นส่วน	177

- การเพิ่มขนาดของวงโดยการแตกเป็นชิ้นส่วน	179
- สเตอริโอะเคมีของการแตกเป็นชิ้นส่วนเพิ่มเติม	181
การสังเคราะห์ลองกิฟลินวิชที่ 2	183
การสังเคราะห์นูทකะโทน	183
- การแตกวงสามาชิก 3 อะตอม	184
- การแตกวงสามาชิก 4 อะตอม	184
- การแตกวงสามาชิก 6 อะตอม	185
ตัวอย่างปฏิกริยาการจัดตัวใหม่และการแตกเป็นชิ้นส่วน	186
- ปฏิกริยาการเติบโตและจัดตัวใหม่	188
- ปฏิกริยาการแตกเป็นชิ้นส่วน	189
สรุป	189
คำถ้ามท้ายบท	190
บทที่ 20 ปฏิกริยาแรดิคัล	193
แรดิคัล: อนุมูลอิเล็กตรอนเดี่ยว	193
- แรดิคัลจากการแตกพันธะ	194
- แรดิคัลจากการดึงอะตอมหรือหมู่อะตอม	195
- แรดิคัลจากปฏิกริยาการเติบ	196
ความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาของแรดิคัล	197
การวิเคราะห์โครงสร้างของแรดิคัล	198
เสถียรภาพแรดิคัล	199
- เสถียรภาพของแรดิคัลสัมฤทธิ์กับหนูไนและดึงอิเล็กตรอน	200
- การกีดขวางเนื้องจากขนาดทำให้แรดิคัลเหลือย	201
แรดิคัลเกิดปฏิกริยาได้อย่างไร	202
- ปฏิกริยาพินาคอล	202
ไทเทนียมในปฏิกริยาพินาคอล: ปฏิกริยาแมกแมอร์กิคร่วมด้วย	204
- ปฏิกริยาแอลิโอลิน	204
ปฏิกริยาลูกโซ่	206
ปฏิกริยาลูกโซ่: การเลือกดึงไปรตตอน	207
- ปฏิกริยาคลอรินเจนชันของแอลกิลิคไฮโดรเจน	207
- ความแข็งแรงพันธะกับปฏิกริยาของแรดิคัล	209
ปฏิกริยาโนร์มิเนชันของแอลกิลิคไฮโดรเจน	212
- ปฏิกริยาการแทนที่โนร์มิเนด้วยไฮโดรเจนแรดิคัล	212
- การใช้ AIBN กระตุ้น Bu_3SnH แตกพันธะ $Sn—H$	213

การควบคุมปฏิกริยาลูกโซ่	214
- การสร้างพันธะของ C—C ด้วยปฏิกริยาแอดีกัล	214
- ผลของความเข้มข้น	217
- ผลของออร์บิทัลส่วนหน้า	218
- แรดิคัลอะลีก์โพรไฟล์	219
การใช้protoเทเรียมและคลิกิลแรดิคัล	220
ปฏิกริยาแรดิคัลภายในไมเมเลกุล	221
สรุป	222
คำถามท้ายบท	223
บทที่ 21 การสังเคราะห์และปฏิกริยาของสารบีน	227
การคืนพนาการบีน	227
การแตกสลายไฮแอโซมีเทนด้วยแสง	229
การเตรียมสารบีนด้วยวิธีต่างๆ	230
- การบีนจากสารประกอบไฮแอโซ	230
- การเตรียมสารบีนจากท่อซิลไฮดรอโซน	231
- การบีนจากการกำจัดออกแบบแอลไฟ	232
ชนิดของการบีน	233
ปฏิกริยาของสารบีน	236
- การเตรียมไฮโคลโพรเพนจากการบีน	236
- การเตรียมไฮโคลโพรเพนจากการบีโนยด์	239
- ปฏิกริยาทรอกที่พันธะ C—H	243
- ปฏิกริยาการจัดตัวใหม่ของสารบีน	245
- การสังเคราะห์เกรนดิชอล	246
- ไนทรีน	246
- การเข้าขันสารบีนที่อิเล็กตรอนคู่	247
การสังเคราะห์แอลคีนแบบมีตา	248
สรุป	249
คำถามท้ายบท	250
บทที่ 22 เอเทอโรไฮเดรตอิมตัวและสารเตอร์โออิเล็กทรอนิกส์	253
เอเทอโรไฮเดรตอิมตัวในธรรมชาติ	253
ปฏิกริยาของเอทเทอโรไฮเดรต	254
- ในโครงสร้างเอเทอโรไฮเดรต : เอมีน	254
- เอชิรีดีนและเอชิทิดีน : ความเครียดของวงที่ทำให้แตกง่าย	255

- ออกซิเจนເຫດໂຣໄໝເຄີລ	257
- ຫັດເພື່ອເຫດໂຣໄໝເຄີລ	258
ໂຄຮງປູບຂອງເຫດໂຣໄໝເຄີລອື່ນຕົວ: ພລຂອງແອນອມອົບ	258
- ອອຮົບິທຸລິເລື້ອກຕຽນຄຸ້ໂດດເດືອຍວ່ອງເຫດໂຣໄະຕອນ	258
- ອິທີ່ພລຂອງແອນອມອຣິກຕ່ອໜຸ່ແກນທີ່ຕຳແໜ່ງແກນ	260
- ອິທີ່ພລຂອງແອນອມອຣິກຕ່ອສາຮປະກອບນາງໜິດ	261
- ພລຂອງແອນອມອຣິກໃນສາຮປະກອບທີ່ແຕກຕ່າງໜິດອື່ນໆ	263
ປັບປຸງການປຶດວັງ : ການເຕີມເຫດໂຣໄໝເຄີລ	264
- ການຄວບຄຸມອຸນຫພລສາສຕ່ຽນ	267
- ການຕ້ານ ΔS° : ພລຂອງໂທຣປ-ອິນໂກລດ	268
- ກຸ່ງຂອງບັດດົວນ	269
- ກຸ່ງຂອງບັດດົວນແລະການປຶດວັງ	271
ສຽງ	272
ຄໍາຄານທ້າຍນທ	273
บทที่ 23 ແອໂຣແມຕຒກ ເຫດໂຣໄໝເຄີລ 1	275
ເສດຖະກິບພາບຂອງແອໂຣແມຕຒກ ເຫດໂຣໄໝເຄີລຂອງໄຟ ໂຕເຈນ	276
ໄພຣິດິນ : ອິມມືນທີ່ໄໝວ່ອງໄໝ	277
- ປັບປຸງການແກນທີ່ດ້ວຍອິເລື້ອກໂທຣໄຟລ໌ຂອງໄພຣິດິນ	278
- ປັບປຸງການແກນທີ່ດ້ວຍນິວຄລິໂອໄຟລ໌ຂອງໄພຣິດິນ	278
- ໄພຣິດິນ	279
- ໄພຣິດິນທີ່ມີໜຸ່ງກະຕຸ້ນ	280
- ໄພຣິດິນ N-ອົກໄໝດ	280
- ການປະຢຸກຕໍ່ໃໝ່ໄພຣິດິນລັກນະອື່ນ	282
ວາງເຫດໂຣໄໝເຄີລສາມາຊີກ 5 ອະຕອນ	283
ຝົວແຮນແລະ ໄທໂອຟິນ	286
- ປັບປຸງການເຕີມອິເລື້ອກໂທຣໄຟລ໌ຂອງຝົວແຮນ	286
- ປັບປຸງການລືມເຂັ້ນຂອງໄທໂອຟິນແລະ ຝົວແຮນ	288
ປັບປຸງການຂອງວາງເຫດໂຣໄໝເຄີລິກ 5 ອະຕອນ	289
- ປັບປຸງການແກນທີ່ດ້ວຍນິວຄລິໂອໄຟລ໌	289
- ວສາມາຊີກ 5 ອະຕອນກັບປັບປຸງການເຄີລສ-ເອລເດຍວິ	289
- ໄໃນ ໂຕເຈນແອນໄອອອນ	291
ວາງສາມາຊີກ 5 ອະຕອນທີ່ມີໃນ ໂຕເຈນນາກກວ່າ 2 ຈິ້ນໄປ	292
- ອິມມືດາໂໂສລ	292

- ໄກຣເອໂຈລ	294
- ເທທະໂຈລ	295
ເບີນໂຈ່າລອນຕິດກັນເຊເທອໂຣໄໝເຄີລ	296
- ອິນໂດຕ	296
- HOBt	298
ວັງສາມາຊີກ 6 ອະຕອນທີ່ມີໃນໂຕຮເຈນມາກກວ່າ 2	299
ຄວິໂນລືນແລະ ໄອໂຈຄວິໂນລືນ	300
- ບ່ານາທໃນໂຕຮເຈນບວງວຸນຮອຍເຊື່ອມຕັ້ງວົງວາງ	301
- ວັງລອນຕິດກັນທີ່ມີໃນໂຕຮເຈນມາກກວ່າໜຶ່ງອະຕອນ	302
ໂຄຮງສ້າງເຊເທອໂຣໄໝເຄີລທີ່ໜັບໜອນ	303
ປະໂຫຍນ໌ຂອງເຊທເທອໂຣໄໝເຄີລ	305
ສຽງ	307
ຄໍາຖາມທ້າຍບັກ	308
ນທທີ 24 ແອໂຣແມຕິກ ເຊເທອໂຣໄໝເຄີລ 2	311
ການໄມ່ຕ່ອກນ້ອງກາຮັບອນ	311
- ເຊເທອໂຣໄໝເຄີລທີ່ມີໃນໂຕຮເຈນ 2 ອະຕອນ	312
1.4-ໄດ້ກາຮັບອນນິດ : ການເຕີມໄພໂຣດ ໄກໂອຟິນ ແລະ ພິວແຮນ	312
ການສັງຄະຮ່າໜໍໄພຣິດິນແບບບັນຕິ	316
- ການສັງຄະຮ່າໜໍໄພຣິດິນດ້ວຍວິທີກາຮັບອື່ນ	318
ການສັງຄະຮ່າໜໍໄພຣາໂຈ່າລແລະ ໄພຣິດິນ	319
- ການສັງຄະຮ່າໜໍໄພຣິດິນ	320
ການສ້າງວົງໄພຣິມິດິນ	322
ນິວຄລືໂອໄຟລ໌ສົມມາດຮ	324
ການສັງຄະຮ່າໜໍໄອຊອກຈາໂຈ່າລ	325
ເທທະໂຈ່າລ	327
ການສັງຄະຮ່າໜໍອິນ ໂດລແບບພິ່ນເຊອຮ່	329
ຄວິໂນລືນແລະ ໄອໂຈຄວິໂນລືນ	334
- ການສັງຄະຮ່າໜໍຄວິໂນໂລນ	336
ເຊເທອໂຣອະຕອນຂອງວົງລອນຕິດກັນທີ່ມາກກວ່າໜຶ່ງ	338
ສຽງ	339
ຄໍາຖາມທ້າຍບັກ	341
ບຣຣານຸກຣມ	344
ປະວັດຜູ້ເຈີນ	346

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
20.1 พลังงานกระตุ้นของการดึงโปรตอนต่างชนิดกัน	210
20.2 พลังงานกระตุ้นของการดึงโปรตอนต่างชนิดกัน	211
20.3 แสดงพลังงานการเกิดพันธะของนิวเคลียไฟล์แรดิคัลและอิเล็กโทรไฟล์แรดิคัล	219
22.1 เปรียบเทียบ ΔG° ของวงสماชิก 3 อะตอม และวงสماชิก 4 อะตอม	266

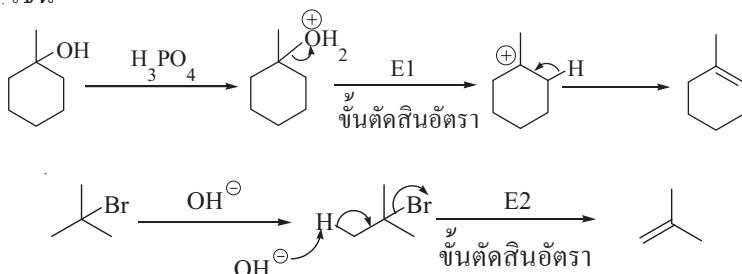
สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
20.1 แสดงค่าพลังงาน ΔG ของ $X—X$ ในการแตกออกเป็น $X^- + Y^-$	194
20.2 แสดงการใช้ออนุพันธ์แอดคีนในปฏิกิริยาแรดิคัลและผลผลิตร้อยละ	218

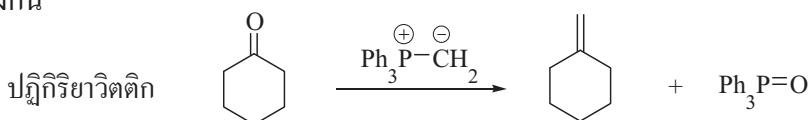
บทที่ 13

การควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธุ์

มีหลายบทที่กล่าวถึงปฏิกิริยาของแอลกีนมาแล้ว และพบว่าในการเตรียมแอลกีนจะเกี่ยวข้องกับกลไก E1 และ E2 เช่น

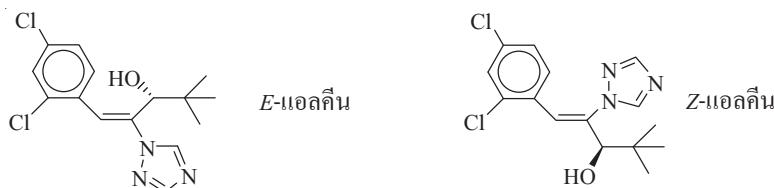


หรือบางปฏิกิริยาการเตรียมแอลกีนจากสารประกอบคาร์บอนิลอาศัยปฏิกิริยาไวติกโดยมีฟอสฟอรัสอิเลคตropic เป็นเรื่องเจนต์ ในบทนี้จะได้กล่าวถึงการควบคุมการเกิดพันธุ์เพื่อให้ได้ E หรือ Z ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ไอโซเมอร์แอลกีนเหล่านี้จะมีสมบัติทางกายภาพ ถูกใช้ทางชีวภาพ หรือคุณสมบัติทางเคมีแตกต่างกัน

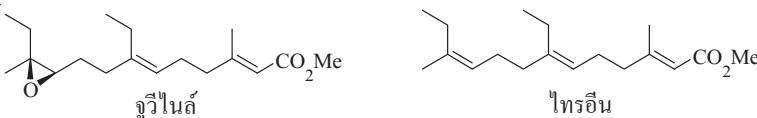


ความสำคัญในการควบคุมพันธุ์

เมื่อพิจารณาถึงทางชีวภาพของไดนิโคนาโซล (diniconazole) สารนี้สามารถกำจัดเชื้อรากได้ปรากฏว่า E-แอลกีนจะขับยึงการเจริญเติบโตของเชื้อรากได้ ในขณะที่ Z-แอลกีนไม่มีฤทธิ์ดังกล่าว จึงเป็นที่น่าสนใจศึกษาความจำเพาะที่เกิดขึ้นนี้

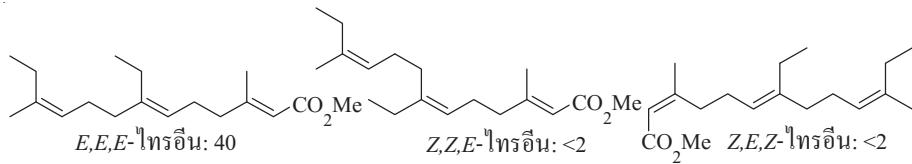


แมลงอาศัยอ่อน จูเวไนล์ (juvenile) เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมการเจริญเติบโตในแต่ละขั้น โครงสร้างสารนี้มีอิพอกไซด์เป็นองค์ประกอบและมาจากไทรอีนของอนุพันธุ์ไอโซพรีน



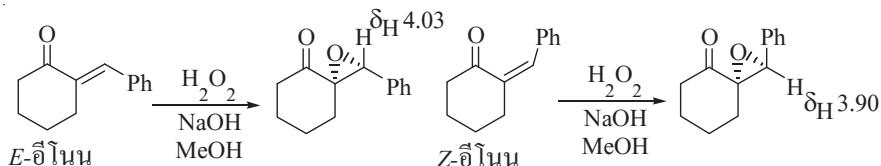
2 ■ เกมอินทร์บันสูง 2 (ภาค 2)

ในการสังเคราะห์ไตรอินอื่นที่คล้ายกันเพื่อนำไปขับยั้งการเจริญเติบโตของแมลงโดยการควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ พนว่าแต่ละโครงสร้างให้ฤทธิ์การขับยั้งที่แตกต่างกัน ดังแสดง

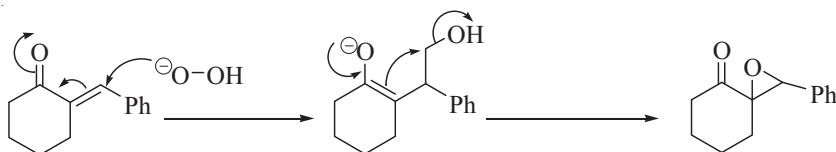


จากตัวอย่างที่ผ่านมาจะเห็นว่าความแตกต่างของ *E* และ *Z* ไอโซเมอร์แอลกีนที่มีผลความแตกต่างในด้านคุณสมบัติ เมื่อเป็นเช่นนี้การสังเคราะห์เลียนแบบธรรมชาติหรือการพัฒนาโครงสร้างของแอลกีนจะต้องเลือกใช้รีเอเจนต์หรือสภาวะของปฏิกิริยาที่จะสามารถควบคุมแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ให้ได้

ปฏิกิริยาเคมีของ *E* หรือ *Z* ไอโซเมอร์กับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในเบสจะให้ออกไซด์ที่มีสเตรอริโอะเคมีและอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน

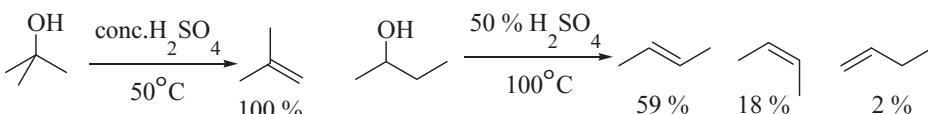


จากปฏิกิริยาข้างบนการเกิดอีพอกซิเดชันของ *E*-อิโนน ได้สารผลิตภัณฑ์ภายในเวลา 2 ชั่วโมง 78% ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ *Z*-อิโนนช้ามาก (1 สัปดาห์) และเกิดเพียง 50% เท่านั้น สำหรับกลไกเริ่มจากการเติมแบบสังยุคและตามด้วยการปิดวง ซึ่งจะเห็นว่าพันธะ O—O แตกง่ายและการปิดวงสามารถ 3 อะตอมเกิดอย่างรวดเร็วและจะไม่ทำให้สเตรอริโอะเคมีเปลี่ยนแปลง



ปฏิกิริยาการกำจัดออก : ควบคุมการเลือกไม่ได้

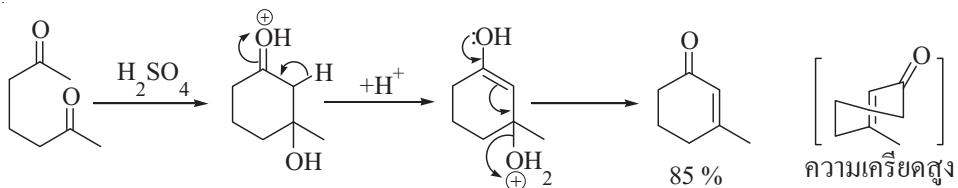
การใช้ปฏิกิริยาการกำจัดเตรียมแอลกีนจากแอลกอฮอล์หรือแอลกิลไฮด์นั้นเกิดได้ดี เช่น ปฏิกิริยากำจัดน้ำออกจาก 3° -แอลกอฮอล์ เพราะการดึง proton ในขั้นกำจัดออกมีความจำเพาะจึงทำให้เกิดแอลกีนชนิดเดียวเท่านั้น ในทางตรงข้ามการกำจัดน้ำออกจาก 2° -แอลกอฮอล์ กลับเกิดแอลกีนได้มากมาย ทั้งนี้เป็นเพราะไม่มีการเลือกจำเพาะการดึง proton เกิดขึ้นได้หลายตำแหน่ง สำหรับแอลกีนที่มีหมู่แทนที่มากจะมีปริมาณมากที่สุด ดังสมการ



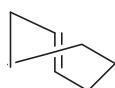
เมื่อเป็นเช่นนี้จะมีวิธีอย่างไรจึงจะควบคุมให้เกิดแอลกีนเพียงไอโซเมอร์เดียว ซึ่งสามารถสรุปหลักการเบื้องต้นได้ดังนี้ 1) จะเกิดกับวงสามาชิก 6 อะตอม 2) มักเกิดไอโซเมอร์แบบ E ซึ่งเสถียรมากกว่าแบบ Z 3) ภาวะของปฏิกิริยามักเป็นแบบการควบคุมjunction ศาสตร์ และ 4) ขึ้นกับสเตรอริโโยเคมีของสารตั้งต้นและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1. การเกิดซีส-แอลกีน : วงสามาชิก 3 ถึง 7 อะตอม

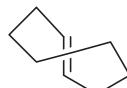
จากการเพิ่มวงแบบโรบินสันได้วงสามาชิก 6 อะตอมก่อน และขั้นของสุดท้ายจะกำจัดน้ำได้แอลกีน ในการเกิดพันธะคู่ในวงสามาชิก 6 อะตอม เป็นแบบซีสอยู่แล้ว เพราะการเกิดแบบทรานส์จะทำให้วงมีความเครียดสูงมาก ดังแสดง



ในทำนองเดียวกันกับวงสามาชิก 3 4 5 และ 7 ก็ไม่สามารถเกิดทรานส์แอลกีนได้ สำหรับวงสามาชิก 8 อะตอมใหญ่พอที่จะวางตำแหน่งของพันธะคู่ให้อยู่ในรูปของทรานส์ได้ เมื่อเป็นเช่นนี้การวางแผนเรขาคณิตพันธะคู่รูปแบบซีสจึงไม่เหมาะสมและไม่เสถียรเท่ากับทรานส์

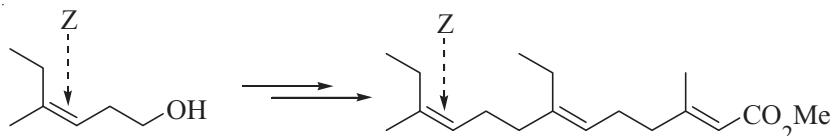


ทรานส์-ไซโคลเอกเซน

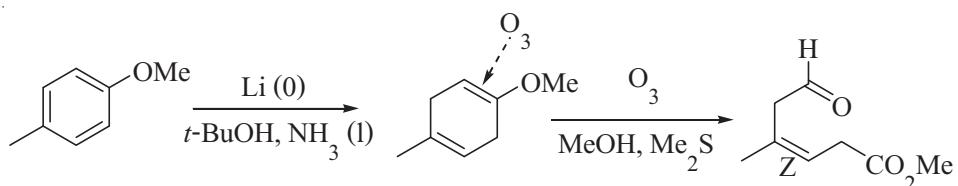


ทรานส์-ไซโคลออกทีน : ของเหลวเสถียร

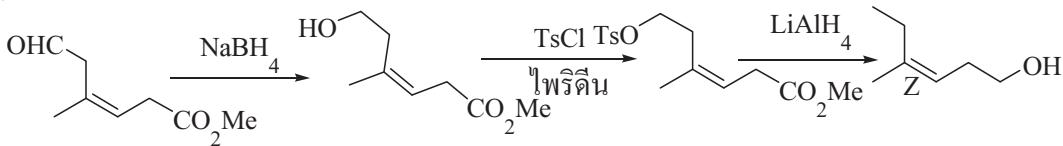
วิธีการข้างต้นจัดเป็นการควบคุมการเกิดพันธะคู่ให้เป็นไปตามต้องการ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารตั้งต้นที่เป็นไซคลิกแอลกีน กรัฟฟิววิโนล์โอมิโนจะเห็นได้ชัดว่าระหว่างการสังเคราะห์บั่งคงรักษาแบบเรขาคณิตแบบ E ไอโซเมอร์ไว้ได้



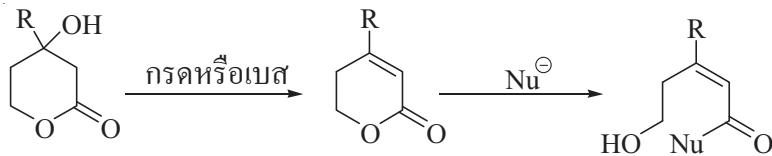
ในการเตรียม Z-แอลกีนอาจเตรียมได้ง่ายโดยการเปิดวงสารประกอบไซคลิกของแบบซีสที่ถูกรีดิวซ์ในขั้นแรกก่อนแล้วตามด้วยการแตกสลายด้วยไอโซน ดังแสดง



จากสมการปฏิกิริยาการรีดิวช์แบบเบิร์ช ซึ่งได้ชีสแอลคีน 2 พันธะ ที่ว่องไวต่อการแตกสลายด้วยโซนพันธะคู่ด้านบนมีหมุ่มทอกซีซึ่งส่งอิเล็กตรอนมาที่พันธะคู่ได้ นอกจากนั้นในบางปฏิกิริยาสารตึงตันที่มีพันธะคู่ยังคงสภาพแบบเรขาคณิตของพันธะคู่อยู่ได้เนื่องจากเรอเจนต์เข้าทำปฏิกิริยากับหมุ่ฟังก์ชันอื่น โดยไม่เกี่ยวข้องกับพันธะคู่ กล่าวคือ การใช้โซเดียมบอร์ไซด์รีดิวช์แอลคีดีไซด์เป็นแอลกอฮอล์ งานนี้ป้องกันด้วยทอซิลคลอไรด์ขั้นต่อมารีดิวช์เอกสารไว้เป็นแอลกอฮอล์ ในขณะเดียว กันไฮดรอยด์จะเข้าชนหมุ่-OTs หลุดออกไประดับกลไก S_N ดังแสดง

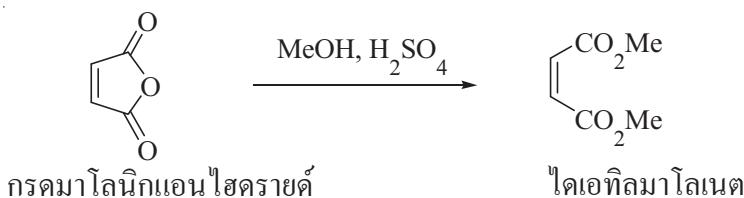


การสร้างพันธะคู่ในสารประกอบแอลโทนหรือกรดแอนไฮดรอยด์ที่มีรูปแบบเรขาคณิตของพันธะคู่เป็นชีสทำได้ง่ายโดยการเติมเบสลงไป เหตุที่ได้แบบนี้เป็นเพราะอยู่ในวงสามาชิก 6 อะตอมนั่นเอง นอกจากนี้เมื่อสลายแอลโทนด้วยนิวเคลียไฟล์ให้แตกงอของกามาแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ก็ยังคงสภาพไว้เช่นเดิม

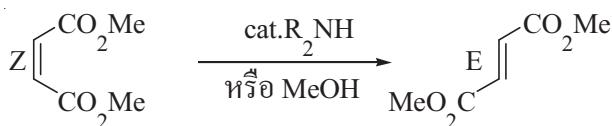


2. เสถียรภาพของแอลคีน : สมดุลแบบอุณหพลศาสตร์

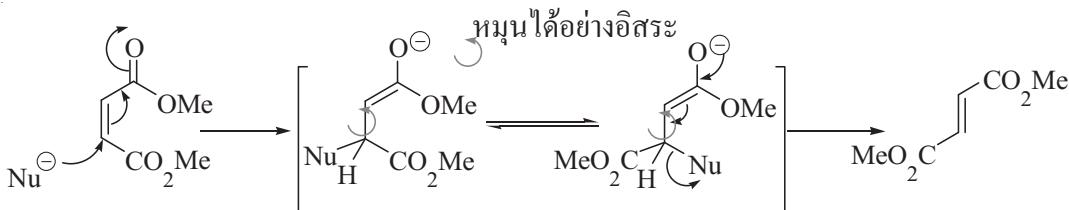
แอลคีนที่โครงสร้างไม่เป็นวง (acyclic) มักเสถียรกว่าแอลคีนที่เป็นวง (cyclic) เพราะมีความกีดขวางน้อยกว่า นอกจักนี้การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่าง Z และ E ไอโซเมอร์ก็ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เพราะมีพันธะไฟฟัดขวางการหมุนพันธะ อีกทั้งพลังงานที่ใช้หมุนพันธะไฟมากถึง 260 kJmol⁻¹ และการหมุนพันธะซิกมาเท่ากับ 10 kJmol⁻¹ ในการต้มนาลีเอตแอนไฮดรอยด์ด้วยสารแอลกอฮอล์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งจะได้ชีสแอลคีนตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นว่าแอลคีนแบบวงเสถียรน้อยกว่าแบบไม่เป็นวง ดังแสดง



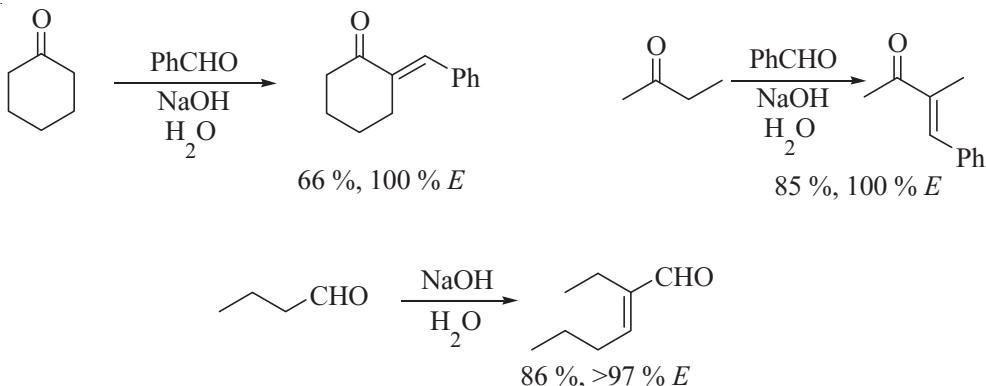
ไดเมทิลมาโนเอนไฮดรอยด์เป็นของเหลวมีจุดเดือด 199-202 °C เมื่อนำสารนี้มาทำปฏิกิริยากับ 2°-เอmine จะได้ไดเมทิลฟิวมาเลต (dimethyl fumarate) ที่มีแบบเรขาคณิตเป็นทรานส์และมีสถานะเป็นของแข็ง



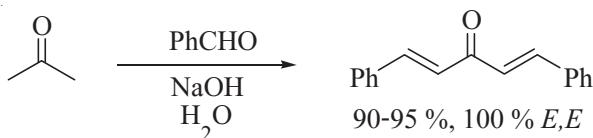
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบการเติมสังยุคด้วยเอมีนหรือเมทานอลหรือนิวคลีโอไฟล์อื่น เมื่อนิวคลีโอไฟล์เข้าชนพันธุ์ไฟจะแตกออกทำให้ได้พันธุ์เดี่ยวที่สามารถหมุนได้อ่าย่างอิสระ เมื่อเป็นเช่นนี้จะได้แบบเรขาคณิตที่เป็นทรงสี่เหลี่ยมมาขึ้นของการกำจัดออกอูโรในสภาพสมดุลของสารมัธยันต์ซึ่งจะทำให้มีการกำจัดนิวคลีโอไฟล์ออกมาได้ออก จึงทำให้ได้ตามที่พิพากษาเป็นของแข็ง ดังแสดง



ปฏิกิริยาแอลดอลที่มีการกำจัดน้ำจะมีกลไกเหมือนกับปฏิกิริยาข้างบนและสารผลิตภัณฑ์จะได้ E -ไอโซเมอร์ที่เสถียรเสมอและปฏิกิริยาดังกล่าวผันกลับไม่ได้ ดังแสดง

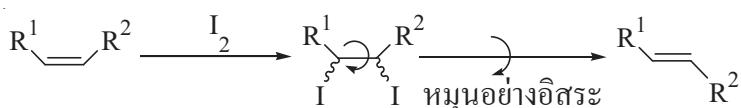


ปฏิกิริยาแอลดอลของแอซิโทนกับเบนซอลดีไฮด์หรือที่รู้จักกันในชื่อของ ปฏิกิริยาไดเบนซิลีดีน แอซิโทน (dibenzylidene acetone, dba) เตรียมได้โดยง่ายซึ่งในระหว่างสารมัธยันต์จะเปลี่ยนเป็น E -ไอโซเมอร์ที่เสถียร สารประกอบนี้ใช้เป็นองค์ประกอบของครีมกันแดดและใช้ในเคมีของโลหินทรีย์ ดังสมการ

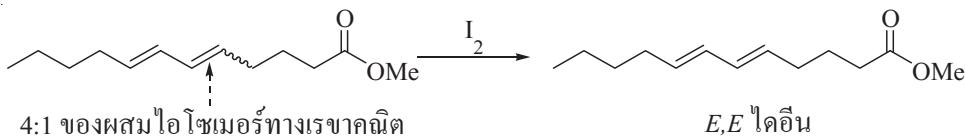


3. พันธุ์คู่ที่ไม่สังยุคกับหมู่кар์บอนิล

นอกจากจะใช้ไอโซเดียมในการเติมที่ตัวรับไมคิลแล้วยังนำมาใช้กับแอลกินิธรรมชาติที่ไม่สังยุค กับหมู่кар์บอนิลได้ รีเอเจนต์นี้ใช้ในการเปลี่ยนแบบเรขาคณิตของแอลกินจากซีสเป็นทรานส์ได้ดังแสดง

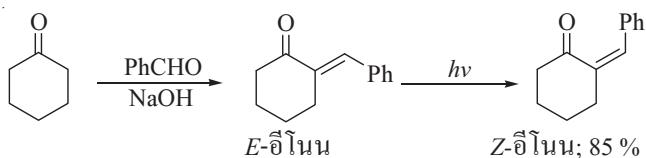


มีนักเคมีญี่ปุ่นต้องการเตรียม *E, E*-ไดอีน จึงนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่เป็นพิษต่อระบบประสาท (neurotoxic) สารนี้แยกได้จากพิษของกบชนิดหนึ่ง การใช้ปฏิกิริยาทิติกจะทำให้ได้สารนี้ แต่มีของผสม $E : Z$ ในอัตราส่วน 4:1 ดังนั้นเพื่อให้เกิดแบบเรขาคณิต *E, E* ไอโซเมอร์อย่างสมบูรณ์จึงใช้ไอโซเดน โดยมีแสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

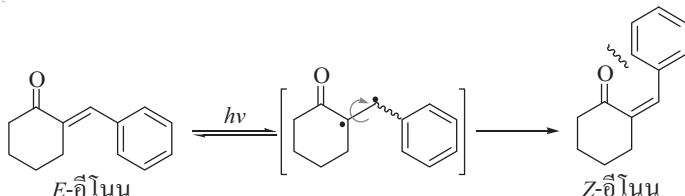


4. การเปลี่ยน *Z*-ไอโซเมอร์เป็น *E*-ไอโซเมอร์ด้วยแสง

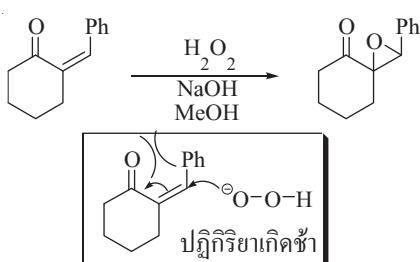
แสงสามารถทำให้เกิดสภาวะสมดุลระหว่าง ไอโซเมอร์ทั้ง 2 ของแอลกีน ได้โดยจะไปกระตุ้นให้เปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนไฟ (π) ไปสู่สถานะการเปลี่ยนแปลงของพันธะไฟ (π^*) นอกจากนี้ยังพบว่า เฉพาะกรณีของแอลกีนที่คุดกลืนแสงได้ถ้าว่าซีสแอลกีน แสงที่คุดคุดกลืนจะเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นสูงสุด ปัจจัยทางด้านการกีดขวางเนื่องจากนาคจะเป็นตัวผลักดันให้ซีส-แอลกีนบิดตัวรองรับพันธะเดียวขณะที่รับแสงให้เป็นทรานส์-แอลกีน ผลของการเปลี่ยนแปลงนี้จะทำให้ระบบสังยุคเสียไปได้ เช่น *E*-อีโนน ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอลกออลของไซโคลເສກ່າໂນນกับเบนზาລິໂໄຊดໍจะให้ *E*-แอลกีนซึ่งเมื่อได้รับแสงที่มีความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ตจะเปลี่ยนเป็น *Z*-แอลกีนถึง 85% ดังสมการ



เมื่อ *E*-อีโนน ได้รับแสงจะเกิดสถานะเปลี่ยนแปลงได้สารมัธยันตร์แบบไดแรคิคัลซึ่งจะเกิดการหมุนหมู่ฟินิลรอบพันธะเดียว ได้ *Z*-อีโนนที่รัฐบาลสังยุค มีประสิทธิภาพน้อยกว่า *E*-อีโนน เนื่องจากเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาด ดังแสดง

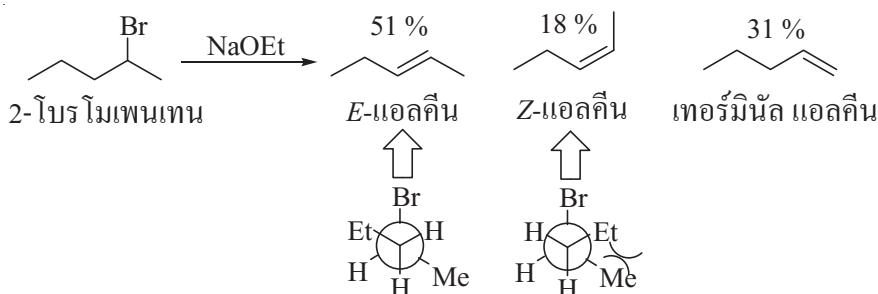


การเกิด *Z*-อีโนนยังส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันข้าตามไปด้วยเพราการเติมสังยุคของนิวเคลียไอไฟล์ไดๆ ก็ตามจะเกิดได้กับสารประกอบอีโนนมีระบบสังยุคที่ดี ดังสมการ

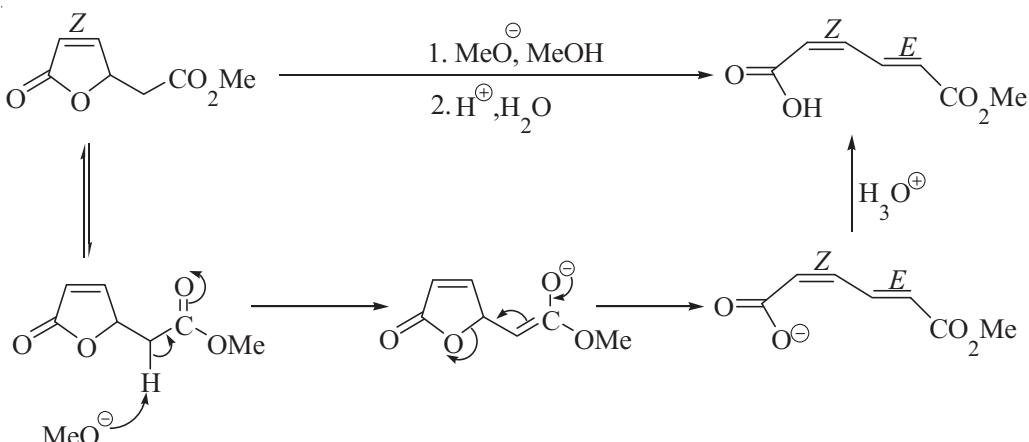


5. สเตอโริโอลีอิกในปฏิกิริยาการกำจัด : การเตรียม E-แอลกีน

จากปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E1 ที่ได้กล่าวไว้บทที่ 1 มักให้ E-แอลกีนเสมอ เพราะที่สถานะเปลี่ยนแปลงมีพลังงานต่ำกว่าการเกิด Z-แอลกีน อาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยา E1 เป็นการเลือกสเตอโริโอลีอิก ที่ถูกควบคุมด้วยしながら สำหรับปฏิกิริยาแบบ E2 จะคล้ายคลึงกันถ้ามีการเลือกดึง proton ของเบสเกิดขึ้นได้ง่าย เช่น การดึง proton ของโครงสร้าง 2-บอร์โนเมพenenen ที่สถานะเปลี่ยนแปลงมักจะจัดตัวตรงข้ามบนนาโนกัน (anti-periplanar) เกิดได้โดยง่าย เพราะมีพลังงานต่ำและไม่เกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาดเล็ก ในทางตรงข้ามการเกิด Z-แอลกีนมีหมู่เอทิลและเมทิลพลักกันจึงทำให้พลังงานของสถานะเปลี่ยนแปลงนี้สูงมากยังผลให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อย ดังสมการ

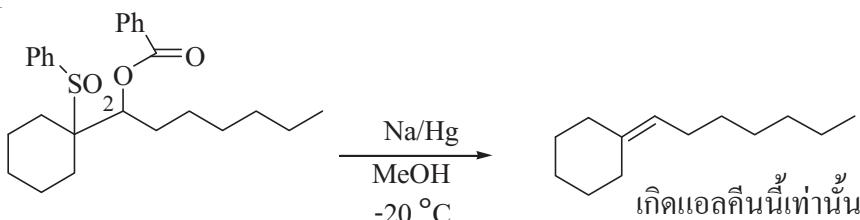


อย่างไรก็ตาม ห้องกลไกการกำจัดแบบ E1 และ E2 มีการเลือกสเตอโริโอลีอิกที่ดีมาก ซึ่งในทางตรงข้ามปฏิกิริยานี้มีการเลือกบริเวณที่ไม่เด่นเดี้ยวกัน ห้องการเลือกสเตอโริโอลีอิกและการเลือกบริเวณจะสอดคล้องกันในกลไกแบบ E1cB จะเห็นในตัวอย่างของการเปิดวงแลกโทนไม่อิ่มตัวโดยเบส พนว่า พันธะคู่ภายในโนเลกุลยังคงแบบเรขาคณิตเป็น Z และพันธะคู่ใหม่ที่เกิดด้านนอกวงเป็นแบบ E จากการเปลี่ยนแปลงนี้พบว่าการเกิด E ไอโซเมอร์ จะหลีกเลี่ยงการกีดขวางเนื่องจากขนาดดังนั้นการเลือกสเตอโริโอลีอิกต้องทำให้หมู่ต่างๆ อยู่ห่างกันมากที่สุด นอกจากนี้การเลือกบริเวณดึงแอลฟ่า-โปรตอนของเอสเทอร์ด้านนอกแทนการเข้าชันแบบการเดิมสังขุกหรือการเข้าชันโดยตรงจึงเกิดขึ้นอย่างง่ายดาย ดังแสดง

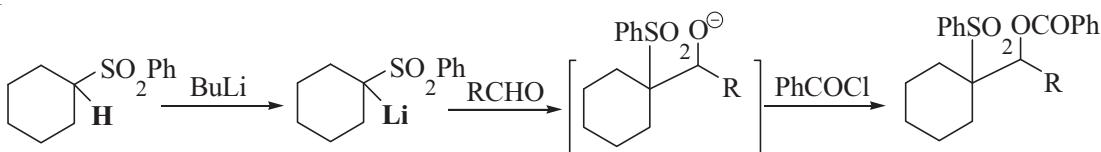


ปฏิกิริยาจูเลียโอลิฟินชัน : การสร้างแอลคีนเฉพาะบริเวณ

เป็นปฏิกิริยาการกำจัดออกซานิดหนึ่งที่เกิดกับสารตั้งต้นที่มีหมุนไฟนิลชัล โฟนิล ($-PhSO_2$) และเป็นโซเชอต ($-PhCO_2$) ปฏิกิริยานี้เป็นการสร้างพันธะคู่ที่มีการเลือกบริเวณที่สมบูรณ์ เพราะเกิดขึ้นระหว่างการบ่อนที่มีหมุนห้า 2 เท่านั้น ปฏิกิริยานี้ใช้ตัวเรticว่าเป็นรีเอเจนต์เร่งให้เกิดปฏิกิริยาจำพวกโซเดียมอะมัลกัม (sodium metal in mercury) การกำจัดแบบนี้ยังเกิดกับสารตั้งต้นอื่นที่มีหมุนไฟนิลชัล โฟนิลอยู่ติดกับหมู่ผละออกอื่นๆ ด้วย จึงเรียกการเกิดพันธะคู่แบบนี้ว่า จูเลียโอลิฟินชัน (Julia olefination) ชื่อนี้ตั้งเป็นเกียรติให้แก่ มาร์ค จูเลีย (Marc Julia) สำเร็จการศึกษาปริญญาเอก วิทยาลัยอินฟีเรียล กรุงลอนดอน ประเทศอังกฤษ โดยมี เชอร์ เดอเรก บาร์ตัน (Sir Dereck Barton) เป็นอาจารย์ที่ปรึกษา

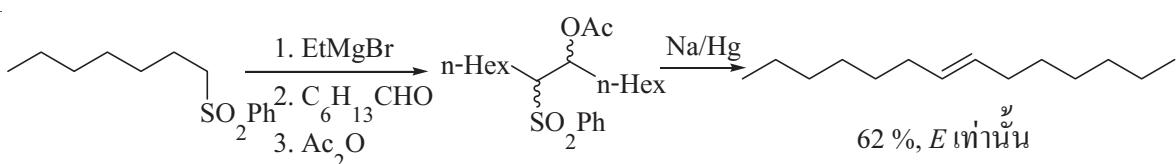


หมู่ผละออกกล่าวในหลายปีเป็นการบวกซีเลต เช่น แอกซิเทตหรือเบนโซโซเชอตซึ่งเตรียมได้โดยปฏิกิริยาแอลดอลของสารประกอบชัล โฟนกับแอลดีไฮด์ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ยังคงไว้ติดตัวในรีเอเจนต์จะดึงโปรตอนที่คาร์บอนชัลเฟอร์ แอน ไอออนที่เกิดขึ้นจะถูกทำให้เสื่อมโดยชัลเฟอร์เพระมี d-ออร์บิทัล จากนั้นออกซีแอน ไอออนถูกแอลคิเลชันโดยเบนโซอิດคลอไรด์ ก็จะได้สารตั้งต้นในสำหรับการกำจัดต่อไป

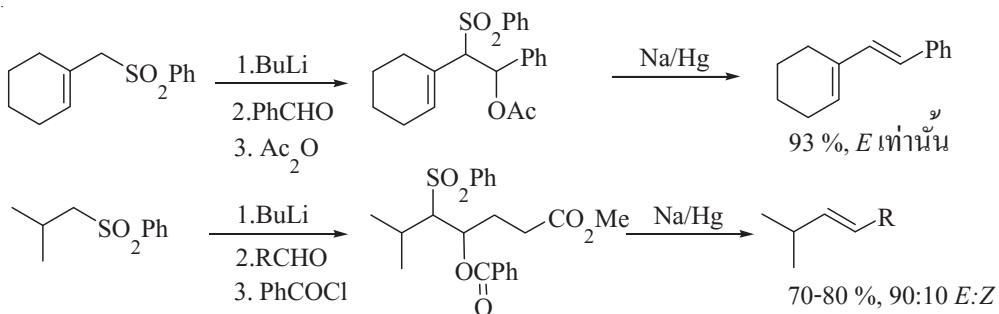


1. ปฏิกิริยาจูเลียโอลิฟินชัน : การเลือกสารเตอริโอล

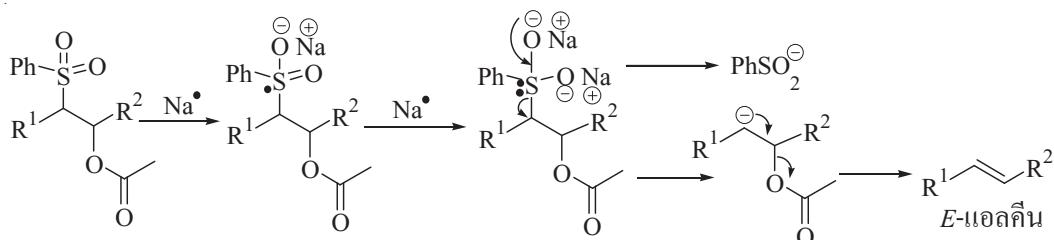
การเตรียมสารประกอบแอลคีนไชโตรคาร์บอนที่มีแบบเรขาคณิตของพันธะคู่เป็น E นั้น



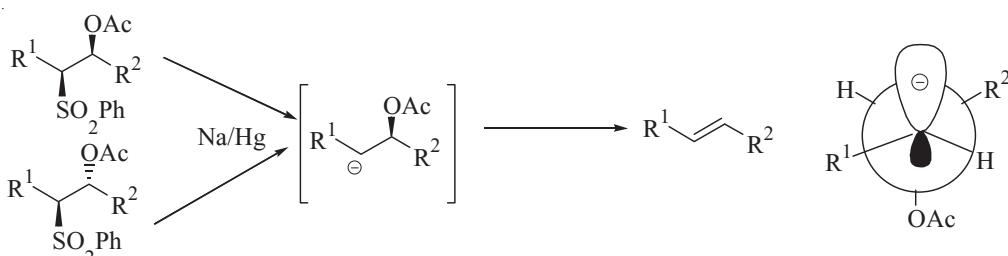
ในขั้นของการเตรียมสารตั้งต้นจะมีการต่อสายโซ่ค่าบ่อนให้ยาวออกไประดับดังปฏิกิริยาที่กล่าวถึงแล้ว ซึ่งในที่นี้ใช้อทิลแมกนีเซียมไบโอม์ไดค์ที่เป็นแบบเข้าดึงโปรตอนของชัล โฟนและใช้กรดแอนไฮดริกเป็นอะซิเลตเรีจเอนต์ จะเห็นว่าการจัดตัวของชัล โฟนและเบนโซโซเชอตจะวางตัวตรงข้ามกันเพื่อหลีกเลี่ยงการกีดขวาง เมื่อรีติว่าด้วยโซเดียมอะมัลกัมก็จะได้ E-ไบโซเมอร์ ดังแสดง



ສໍາຮັບກຳໄກຂອງປັກີກິຣີຍາເກີດຂຶ້ນໂດຍທີ່ໃຊ້ເດີມໃຫ້ອີເລີກຕຽນເດືອຍແກ່ໜັກກ່ອນ ແຮັດກັບທີ່ເກີດຂຶ້ນນີ້ຈະຮັບອີເລີກຕຽນຈາກໃຊ້ເດີມອີກຮັງທຳໃຫ້ໄດ້ໄດແອນ ໂອອນເກີດຂຶ້ນທີ່ອົກຊີເຈນຂອງໜັກໂຟນ ແອນໄອອຸນໜຶ່ງຈະທຳໃຫ້ພັນຮະ C—S ແກ້ວກອກໄດ້ຄາຣແບນໄອອຸນໜຶ່ງຄຣາວ (transient carbanion) ຊົ່ງແອນໄອອຸນນີ້ຈະໄລ່ໜຸ່ງແອ້ີເທັກຮ່ວມເບັນໄຊ້ເອດອອກໄປແລ້ວໄດ້ພັນຮະຄູ່ດັ່ງແສດງ

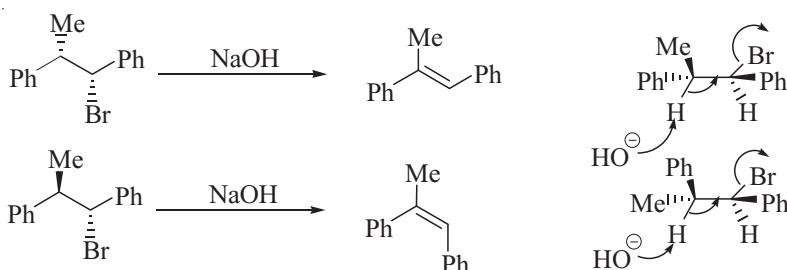


ໃນການເກີດຄາຣແບນໄອອຸນໜຶ່ງເປັນສາມັນຕຽນຕົ້ນມີຄົງໝົວຕາວພອທີ່ຈະຈັດໂຄຮງຮູປ໌ໄຫ້ເປັນແບນ E ໄດ້ອ່າງສົມບູຮົນ ປັກີກິຣີຍານີ້ໄໝໃຊ້ສເຕອຣີໂອຈຳພາະເພີຍແຕ່ມີການປັບໂຄຮງຮູປ໌ໄຫ້ໜີການເກີດຂວາງໄດ້ນາກທີ່ສຸດເກົ່ານັ້ນ ຄື່ນແມ່ວ່າສາມັນຕົ້ນຈະເປັນໄດ້ແອສເຕອຣີໂອໄອໂໃຊ່ເມອຣີກີຕາມ

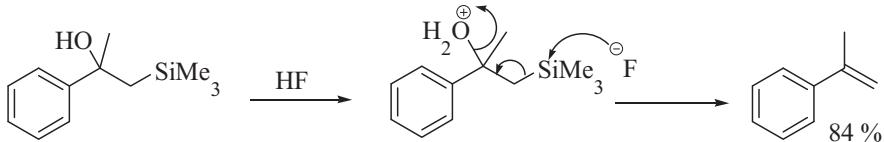


ສເຕອຣີໂອຈຳພາະຂອງກຳຈັດອອກ : ໄອໃຊ່ເມອຣີແເລຄືນບຣິສຸຫຼື

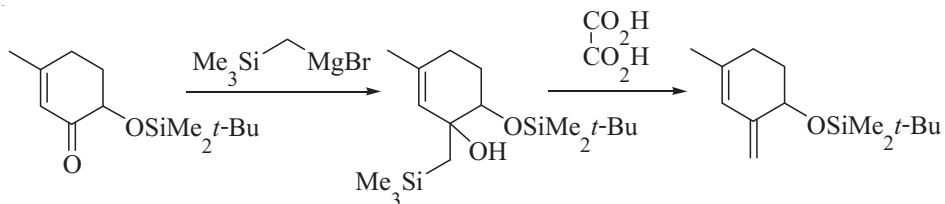
ກຳໄກກຳຈັດແບນ E2 ມີຄວາມເລັກພາຕຽນທີ່ກຳຈັດຕົວທີ່ສານະເປີ່ຍັນແປ່ງແບນຕຽນຫັ້ນທີ່ບໍ່ມີກຳຈັດຕົວແບນນີ້ຈະໜີການເກີດຂວາງເນື່ອງຈາກນາດໄດ້ດີ ນອກຈາກນີ້ຈະຕ້ອງໄມ້ໄອໂໂຄຣເຈນອື່ນທີ່ມີໂອກາສຸກູບເປັນສົງໄດ້ໃນເວລາເດີວັນກັນ



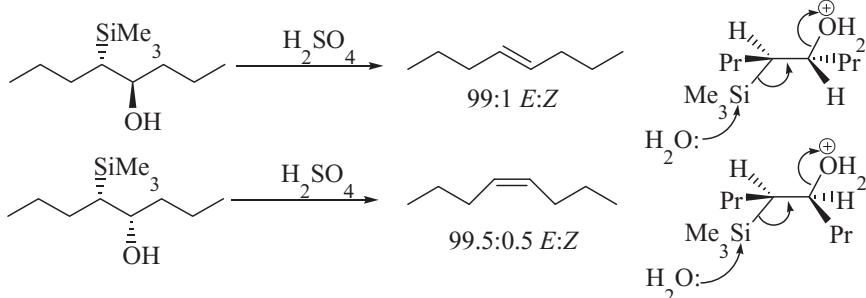
ในการกำจัดออกน้ำมีกลุ่มอะตอนอื่นที่ทำหน้าที่คล้ายๆ กับไฮโดรเจนได้ เช่น หมู่ $\text{Me}_3\text{Si}-$ ซึ่งจะถูกดึงโดยกลุ่มนิวเคลียฟิล์เพิ่งแรงโดยแพะอย่างยิ่ง F^- หรือ RO^- เป็นต้น ปฏิกิริยาปีเตอร์สัน (Peterson reaction) เป็นการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิโลออกจากแอลกอฮอล์ในสภาพกรด กลไกนี้เป็นการเลือกบริเวณโดยสมบูรณ์ เพราะมุ่งไปที่หมู่ไฮดรอกซิโลไซลิโอดิตรัง



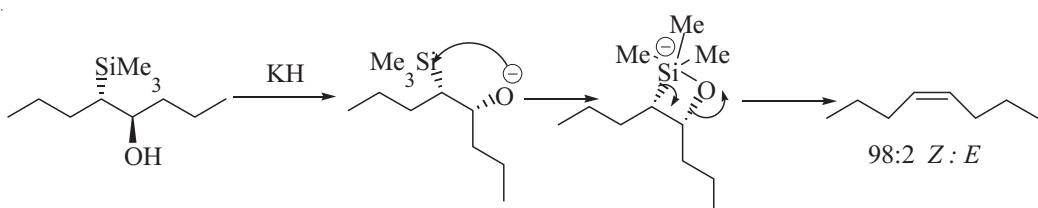
ตัวอย่างต่อไปนี้เกิดสารผลิตภัณฑ์เพียงตัวเดียวเท่านั้น พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะคู่นอกวง (exocyclic double bond) ที่สัมภคกับพันธะคู่ภายใน ทั้งยังมีหมู่ไซลิที่เกิดขวางเข้าดึงอีกหมู่หนึ่งคงไว้ด้วย แนวคิดนี้นำไปใช้ในการสังเคราะห์ส่วนโนเมเกลุของของแทกซอล (taxol) ใช้เป็นสารป้องกันมะเร็ง ดังแสดง



การเกิดปฏิกิริยาปีเตอร์สันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งนั้นอาจมีข้อจำกัดเมื่อกัน พร้อมทั้งความบริสุทธิ์ของไดเอสเตอร์ไอโซเมอร์ของสารตั้งต้นก็จะมีผลต่อแบบเรขาคณิตของพันธะคู่ที่เกิดขึ้นด้วย ดังแสดง



ในการแก้ปัญหาโดยการเพิ่มผลผลิตร้อยละให้เป็นไอโซเมอร์ จะใช้วิธีเปลี่ยนจากกรดเป็นการใช้เบสในการเร่งปฏิกิริยาเบสเหล่านี้ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรයิด (KH) หรือโซเดียมไฮดรයิด (NaH) เบสไฮดรายด์จะดึงโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลเกิดออกซิแอนิโอดอน ซึ่งจะชนที่หมู่ซิลิกอนโดยจัดตัวแบบบานานาข้างเดียวกัน (syn-periplanar) ทำให้วงสามาชิก 4 อะตอมของซิลิกอนแตกออกเนื่องจากเกิดความเครียดของวงและก่อปรกับพันธะ $\text{C}-\text{O}$ และ $\text{C}-\text{Si}$ แข็งแรงน้อยกว่าพันธะ $\text{C}-\text{C}$ ดังแสดง

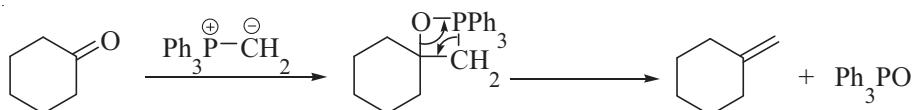


ได้เคยกล่าวถึงแล้วว่าการจัดตัวที่ตรงข้ามแบบบานานกันจะนำไปสู่กลไกการกำจัดออกที่เป็นเช่นนี้ เพราะมีการวางแผนพันธุ์ที่อร์บิทัลสามารถเหลือมช้อนกันได้ดี สำหรับในส่วนของการวางแผนตัวแบบบานาน ข้างเดียวกันที่เป็นวงสามาชิก 4 อะตอมของปฏิกิริยาทิศทางเกิดการกำจัดออกได้ เพราะมีความเครียดสูง

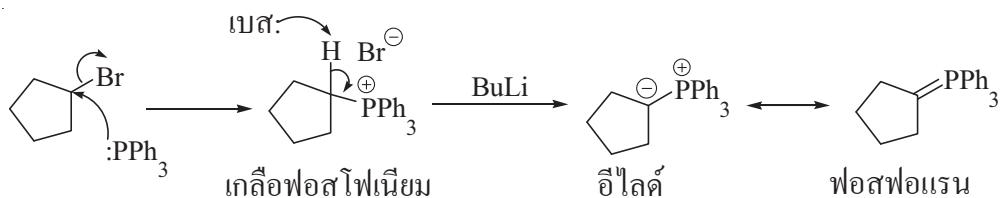
การเลือกสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาปีเตอเรสันที่ให้แอลกินีแบบเรขาคณิตแตกต่างกันจะต้องใช้กรดหรือเบสเข้าทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามปัญหาของปฏิกิริยานี้ยังคงอยู่ที่ความบริสุทธิ์ของไอโซเมอร์เดียวที่เกิดขึ้น

ปฏิกิริยาเคมี

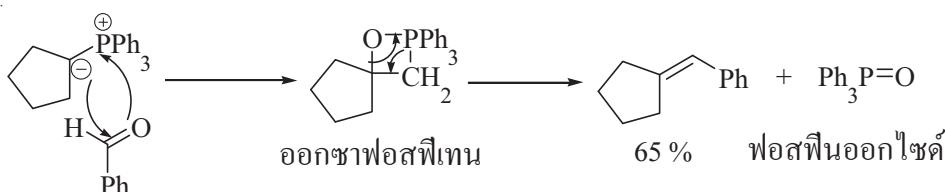
เป็นปฏิกิริยาที่การกำจัดไม่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจน สารมัชันต์ที่เกิดขึ้นคล้ายกับปฏิกิริยาของปีเตอเรสันแตกต่างกันที่ปฏิกิริยาเคมีเป็นฟอสฟอรัส การสลายวงสามาชิก 4 อะตอม เกิดได้เอง ณ ที่เดิม ซึ่งไม่สามารถแยกออกมาได้ ดังสมการ



ปฏิกิริยาของไทรฟินิลฟอสฟีนกับแอลกิลไฮด์ได้เกลือฟอสโฟเนียม ฟอสฟอรัสประจุบวกที่เกิดขึ้นจะเพิ่มความเป็นกรดให้แก่โปรตอนที่ถัดออกไประดับมากขึ้น เมื่อเติมเบสที่มีความแรงระดับกลาง เช่น บิวทิลลิเทียม ลงไปจะได้ฟอสฟอเรนหรือที่เรียกว่า ฟอสฟอรัสไฮด์

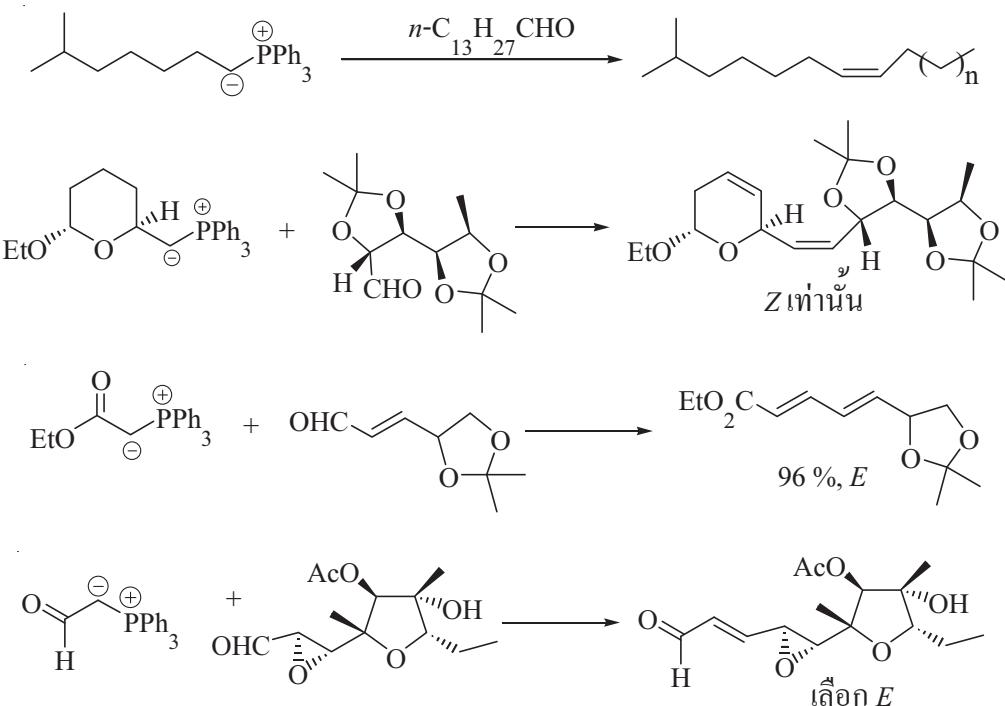


สารมัชันต์อีไฮด์สามารถแยกออกมาย่างอิสระได้แต่ต้องนำมาใช้ทันที เมื่อนำอีไฮด์เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์หรือคิโทนิกิติวงสามาชิก 4 อะตอม ออกชาฟอสฟีเทน (oxaphosphetane) ขึ้นมา สารมัชันต์นี้จะเกิดการกำจัดได้ด้วยตัวเองและมีแรงผลักที่สำคัญคือการสร้างพันธุ์คุณที่แข็งแรงของ $\text{P}=\text{O}$ ในฟอสฟีโนอกไซด์ ดังแสดง

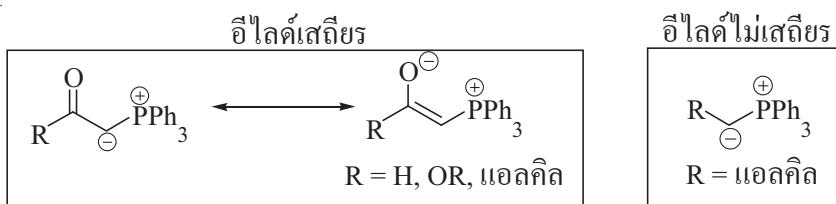


1. สเตอโริโอลีอิกของปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมีนำมายังสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติจำนวนมากซึ่งบางครั้งแอลกินีที่ได้มีแบบเรขาคณิตเป็นไปได้ทั้ง *E* และ *Z* ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ท่อต่อกันของอนิโไฮด์ร์ ดังสมการ



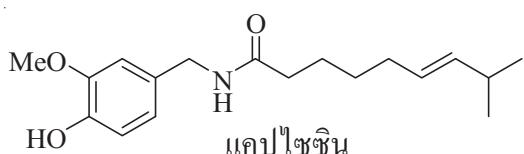
เมื่อพิจารณาอีไลด์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ 1) อีไลด์ที่เสถียร (stabilized ylide) และ 2) อีไลด์ไม่เสถียร (unstabilized ylide) เสถียรภาพของอีไลด์ขึ้นอยู่กับมีหมุนทำให้ประจุลบเสถียร หรือไม่ เช่น หมุนการ์บอนิล เป็นต้น ส่วนอีไลด์ที่ไม่เสถียรจะมีหมุนแอลกิลธรรมชาติเท่านั้น



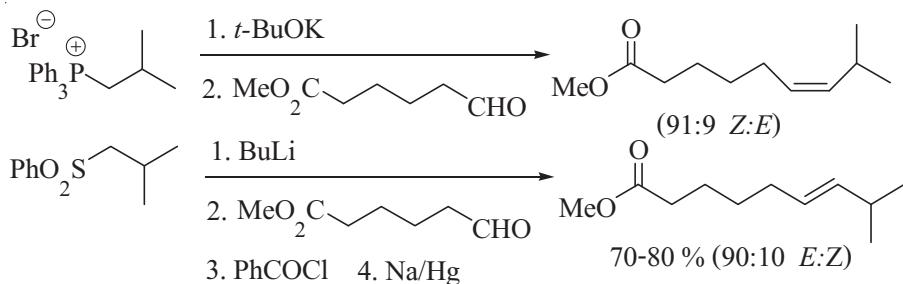
การเลือกสเตอริโઇของปฏิกิริยาที่มีกฎทั่วไปดังนี้ 1) อีไลด์ที่เสถียรจะเลือกเกิดแบบขวาคณิตเป็น *E* และ 2) อีไลด์ไม่เสถียรจะเลือกเกิดแอลกิเนตแบบ *Z*

2. การเลือกสเตอริโଓแบบ *Z*

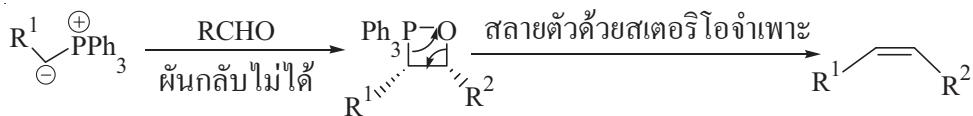
ในการสังเคราะห์แคปไซซิน (capsaicin) เป็นสารที่มีรสเผ็ดร้อนในพริกซึ่งในระบบหลังคาดว่าน่าจะเป็นสารก่อมะเร็ง



จะต้องเตรียมสารนี้ให้อยู่ในรูปເອສເທອຣก่อน โดยให้ปลายใช้การบูรนມีแบบเรขาคณิตของแอลกิลเป็น *E* ถ้าเบรี่ยນเทียบการใช้อิเลค์ไม่สตีบรกับปฏิกิริยาจุลิพบว่า จะได้ *Z* และ *E*

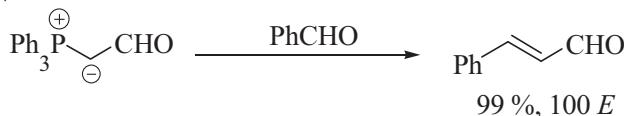


ทำไมอิเลค์ไม่สตีบรจึงเลือกสเตอริโอเป็นแบบ *Z* ในปฏิกิริยาวิทติก โดยความเป็นจริงมีความซับซ้อนมากซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การเกิดออกซิฟอสฟีเทนและการถ่ายเปลี่ยนแอลกิล ใน การเกิดสารมัชยันตร์วงสามาชิก 4 อะตอนนั้นเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับ เพราะหมู่แอลกิลมีขนาดเล็กสามารถอยู่ข้างเดียวกันได้และเมหตุผลที่เกี่ยวกับสมมาตรออบิทัล (orbital symmetry) จึงทำให้อะตอนของฟอสฟอรัส และออกซิเจนอยู่ข้างเดียวกันในแนวราวนาน (syn-periplanar) การจัดตัวแบบนี้จัดเป็นสเตอริโอจำเพาะ ซึ่งคล้ายกับปฏิกิริยาปีเตอร์สันในภาวะเบส อิเลค์ที่ไม่สตีบรนี้ไม่มีอิทธิพลของหมู่แอลกิลต่อแอน ไอออน เท่าไนก กองปรกับวงค่อนข้างแน่นรากจึงทำให้หมู่ R ชี้ลงไปอยู่ข้างเดียวกันและปฏิกิริยาถูกควบคุมโดย จลนศาสตร์ เมื่อเป็นเช่นนี้การกำจัดออกเจ็มเป็นแบบชนิดเดียว

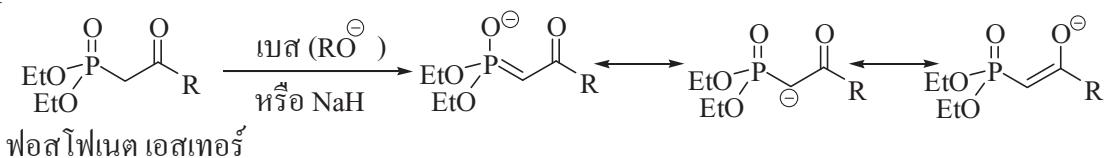


3. การเลือกสเตอริโอแบบ *E*

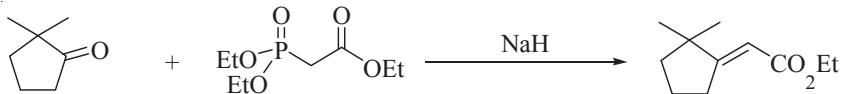
อิเลค์สตีบร โดยมีพันธะคู่ของหมู่คาร์บอนิลทำให้มีการกระจายของอิเล็กตรอน ได้ดีขึ้น เมื่อ เกิดปฏิกิริยากับแบบชาลเดี้ไฮด์จะได้แอลดีไฮด์สังขุกที่มีแบบเรขาคณิตเป็น *E*



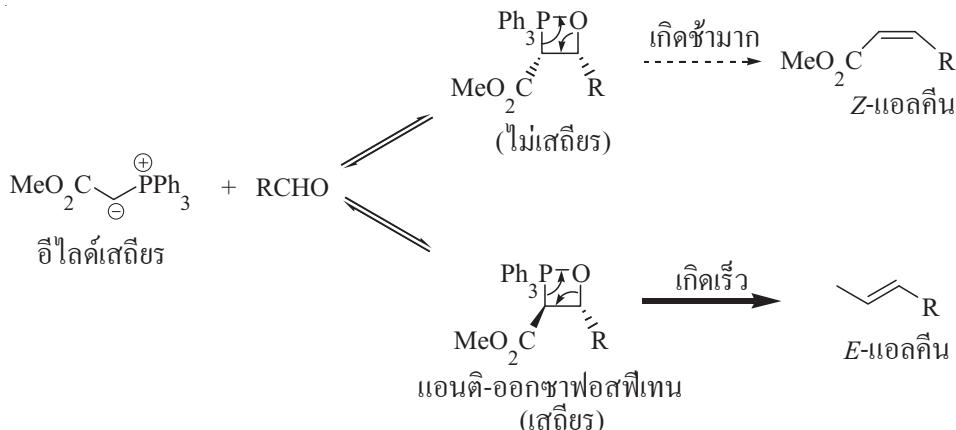
อิเลค์สตีบรบางชนิดตกผลึกด้วยน้ำได้จึงไม่ค่อยบ่งไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากนัก เช่น กรณี เกลือฟอสโฟเนียม นักสังเคราะห์จึงใช้ฟอสโฟเนตເອສເທອຣแทน



เมื่อนำฟอสโฟเนตออกซ์มาดึงไป proton ด้วยโซเดียมไฮดรอยด์หรือเมทอกไซด์จะได้อินเลตแอนไฮดรอฟอสฟิเทน เมื่อทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคิโภนจะให้ E-แอลกีน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ฮอร์เนอร์-瓦ดเวิร์ธ-เอมมอน (Horner-Wadsworth-Emmons reaction) ดังสมการ



การอธิบายการเกิด E-แอลกีนเริ่มจากเมื่อไอล์เดสทียร์ทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคิโภน เกิดออกชาฟอสฟิเทนซึ่งสามารถผันกลับเป็นสารตั้งต้นได้ การเลือกสเตเตอริโอในขั้นนี้ถูกควบคุมโดย อุณหพลศาสตร์ (thermodynamically controlled) ณ สถานะเปลี่ยนแปลงมีโอกาสเกิดออกชาฟอสฟิเทน 2 แบบ กรณีที่เป็นชีส-ไดแอสเตเตอริโอ ไอโซเมอร์ของออกชาฟอสฟิเทนจะข้อนกลับเป็นสารตั้งต้นเร็วกว่าการ กำจัดออกเป็นสารผลิตภัณฑ์เนื่องจากปฏิกิริยานี้ไม่ได้ถูกควบคุมโดยจลนศาสตร์ทำให้หมู่เกาะทั้ง 2 กระทำ ต่อกัน เมื่อเป็นเช่นนี้โอกาสเกิด Z-แอลกีนจึงเป็นไปได้น้อยมาก



สำหรับกรานส์-ไดแอสเตเตอริโอ ไอโซเมอร์ ออกชาฟอสฟิเทนมีหมู่ทั้ง 2 วงตัวคนละหนึบ กับวงสามชิก 4 อะตอม เพื่อหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดความแกะกะทำให้สถานะเปลี่ยนแปลงของออกชาฟอสฟิเทน มีเสถียรภาพมากพอจะเปลี่ยนไปเป็น E-แอลกีนได้ง่าย

ในการสังเคราะห์บอมบูล (bombykol) ฟิโโรโนนของไนม์ตัวเมียที่สร้างขึ้นเพื่อล่อตัวผู้ให้ นาพสมพันธุ์ สารนี้ประกอบด้วย Z, E-แอลกีน ในลายโซ่ carbonyl บนเดียว กับ ปฏิกิริยาที่กินนำมานี้ใช้ในการ สังเคราะห์ฟิโโรโนนดังกล่าวได้เป็นอย่างดี

